Über einige Derivate

des

Pseudocumylchlorphosphins.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Rudolf Uster

aus

Oldenburg.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meiner lieben Mutter

in größter Dankbarkeit.

Das Gebiet der organischen Phosphorverbindungen wurde wesentlich erweitert, als es im Jahre 1873 A. Michaelis gelungen war, wirkliche aromatische Phosphine darzustellen, in denen der Phosphor direkt und sehr fest mit dem Kohlenstoff eines Benzolkerns verbunden ist. Seit dieser Zeit sind nun eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen nach den von A. Michaelis angegebenen Methoden erhalten und eingehend untersucht worden.

Das Pseudocumylchlorphosphin $C_9H_{11}.PCl_2$ und mehrere Derivate desselben hat zuerst Rothe[1] dargestellt und beschrieben. Zur weiteren Charakterisierung dieses Phosphins habe ich dessen Bearbeitung auf Veranlassung und mit Unterstützung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis fortgesetzt, indem ich einmal das Verhalten der verschiedenen Chloride des Pseudocumylphosphins ($C_9H_{11}PCl_2$, $C_9H_{11}POCl_2$ und $C_9H_{11}PCl_4$) besonders gegen überschüssiges Phenol, Anilin, Phenylhydrazin und Piperidin untersuchte, zum andern mich bemüht habe, einige Derivate der Pseudocumylphosphinsäure $C_9H_{11}PO(OH)_2$ darzustellen.

---

[1]) F. Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, möge es mir verstattet sein, zu den von mir dargestellten Pseudocumylphosphinderivaten einige verwandte Verbindungen, die teils früher, teils gleichzeitig untersucht sind, sowie deren Litteratur zu erwähnen. Diejenigen Angaben, bei denen die Litteratur nicht näher vermerkt ist, sind noch nicht veröffentlicht, sondern mir durch gütige mündliche Mitteilung bekannt geworden, für welche ich an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Bei Vergleichung der einzelnen Reaktionen und Umsetzungen der Chloride des Phosphors einerseits und der aromatischen Phosphine von der allgemeinen Formel $R-PCl_2$, $R-POCl_2$ und $R-PCl_4$ anderseits tritt uns die Erscheinung entgegen, dass diese fast in jeder Hinsicht ähnlich, wenn nicht gleich sind. Dies ist umsomehr erklärlich, als diese Chlorphosphine, deren specifischer Charakter nur durch das organische Radikal bedingt ist, als Abkömmlinge der Chloride des Phosphors anzusehen sind, entstanden durch Austausch eines Chloratoms gegen einen organischen Rest.

Schon an einer grossen Anzahl von Reaktionen lässt sich diese Übereinstimmung erkennen, wird aber durch jede weitere Untersuchung der aromatischen Chlorphosphine bestätigt.

Die Umsetzungen zwischen Phenol und Phosphortrichlorid wurden von Noak[1] studiert. Bei der Wechselwirkung zwischen einem Molekül Phenol und

[1]) Ann. 218, 85.

einem Molekül Phosphortrichlorid erhielt dieser neben geringen Mengen von Mono- und Diphenylphosphorigsäurechlorid ($C_6H_5OPCl_2$ und $(C_6H_5O)_2PCl$) hauptsächlich den neutralen Phosphorigsäuretriphenylester $(C_6H_5O)_3P$, wie Noak diese Verbindungen bezeichnet hat. Analoga zu diesen, erhalten durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Phosphortrichlorid, sind seit langer Zeit bekannt. Williamson[1] berichtet über die Darstellung eines Phosphorsäureäthyloxyds und Menschutkin[2] erhielt durch Einwirkung von einem Molekül Phosphortrichlorid auf ein Molekül Äthylalkohol das Äthylphosphorigsäurechlorid $C_2H_5OPCl_2$, während von Wichelhaus[3] das Diäthylphosphorigsäurechlorid $(C_2H_5O)_2PCl$ beschrieben ist. Weitere Angaben über diesen Gegenstand, besonders über die Konstitution des Phosphorigsäureäthylesters $(C_2H_5O)_3P$ sind von Zimmermann[4] gemacht worden.

Obige Bezeichnungsweise würde besagen, dass der phosphorigen Säure neben der unsymmetrischen Struktur, die von A. Michaelis[5] schlagend bewiesen ist, noch eine symmetrische zukommen müsste. Um dies zu vermeiden, hat A. Michaelis[6] derartige Verbindungen des Anisols, Phenetols, α- und β-Naphtols, welche dieser in Gemeinschaft mit Ph. Kunz

---

[1]) Ann. 92, 348.
[2]) Ann. 139, 343.
[3]) Ann. Suppl.-Bd. 6, 257.
[4]) Ann. 175, 1.
[5]) Ann. 181, 312.
[6]) Ber. XXVII., 2, 2556.

dargestellt hat, als O-Phosphine, bezw. O-Chlorphosphine benannt.

Bei der Einwirkung von Phenol und Äthylalkohol auf Pseudocumylchlorphosphin $C_9H_{11}-PCl_2$, welches ein durch einen Pseudocumylrest $(C_9H_{11}-)$ substituiertes Phosphortrichlorid ist, habe ich Verbindungen erhalten, die als eine Kombination von O-Phosphin mit einem wahren (oder Kohlenstoff-) Phosphin angesehen werden können.

Beobachtungen über die Bildung des Phosphorsäuretriphenylesters $PO(OC_6H_5)_3$ wurden zuerst von Williamson und Scrugham[1] bei der Einwirkung von Phenol auf Phosphorpentachlorid gemacht. Genauer wurde dieser Ester später von Heim[2] beschrieben, der u. a. das Verhalten von überschüssigem Phenol gegen Phosphoroxychlorid studierte.

A. Michaelis und Jacobsen[3] beschäftigten sich eingehend mit der Wechselwirkung zwischen einem Molekül Phenol und einem Molekül Phosphoroxychlorid, wobei sie neben Phosphorsäuretriphenylester noch Monophenylphosphorsäurechlorid $C_6H_5OPOCl_2$ und Diphenylphosphorsäurechlorid $(C_6H_5O)_2POCl$ erhielten. Aus letzteren beiden stellten sie durch Erhitzen mit Wasser die entsprechenden Säuren her, deren Auftreten auch schon von O. Rembold[4] bei der Einwirkung von Phenol auf Phosphorsäureanhydrid bemerkt war.

[1]) Ann. 92, 316.
[2]) Ber. XVI, 1763.
[3]) Ber. VIII, 1519.
[4]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 651.

Analoge Verbindungen der Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ haben A. Michaelis und Kämmerer[1] aus Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5PCl_4$ dargestellt.

Über die Einwirkung von Phenol auf Pseudocumyloxychlorphosphin und Pseudocumyltetrachlorphosphin werde ich unten berichten.

Sehr interessante Verbindungen sind bei den Untersuchungen über das Verhalten von Anilin und Phenylhydrazin gegen die Chloride des Phosphors und der aromatischen Phosphine erhalten worden. So bildet sich nach A. Michaelis und G. Schroeter[2] beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid, Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N = PCl$, welches mit Anilin in das Phosphazobenzolanilid $C_6H_5N = P.NHC_6H_5$ übergeht. Mit letzterem isomer ist das Phosphenylphenylhydrazon $C_6H_5P = N - NH.C_6H_5$, von A. Michaelis und Oster[3] durch Wechselwirkung von Phosphenylchlorid und Phenylhydrazin erhalten.

Phosphortrichlorid geht mit Phenylhydrazin eine von A. Michaelis und Oster[4] als Phosphor-Hydrazidhydrazon $P\begin{cases} N.NHC_6H_5 \\ NH.NHC_6H_5 \end{cases}$ bezeichnete Verbindung ein, die selbst nicht krystallisiert, aber durch Behandeln mit Wasser in das besser charakterisierte Dihydrazid der phosphorigen Säure $(C_6H_5NH-NH)_2P.OH$ übergeführt werden konnte.

---

1) Ann. 181, 337.
2) Ber. XXVII, 491.
3) Ann. 270, 129.
4) Ann. 270, 110 und 123.

Eine dem Phosphazobenzolchlorid entsprechende Verbindung der aromatischen Chlorphosphine konnte bislang nicht isoliert werden. Intermediär werden sich diese bei der Einwirkung von einem Molekül Chlorphosphin ($R - PCl_2$) auf drei Moleküle Anilin wohl bilden, gehen aber sogleich, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, in das Anilinsalz der betreffenden phosphinigen Säure über, wie Werbeck beim Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ und Tolylphosphinchlorid $C_7H_7PCl_2$ konstatiert hat. Dieselbe Erscheinung konnte ich beim Pseudocumylchlorphosphin beobachten.

Dagegen wurden dem Phosphenylphenylhydrazon analoge Verbindungen schon mehrfach dargestellt, so von Maecker[1] das Monochlorphenylphosphinphenylhydrazon $C_6H_4ClP = N - NHC_6H_5$ und von Rothe[2] das Pseudocumylphosphinphenylhydrazon $C_9H_{11}P = N - NHC_6H_5$ und einige andere mehr.

Von der Orthophosphorsäure sich ableitende Amidoverbindungen sind in grosser Anzahl bekannt. So sollte sich nach Schiff[3] das Phosphorsäuretriamid $PO(NH_2)_3$ bei der Behandlung von Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniakgas bilden, welches jedoch von Gladstone[4] und später von Mente[5] bestritten wurde. Ganz feststehend scheinen diese Untersuchungen überhaupt noch nicht zu sein.

---

[1]) Maecker, Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[2]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[3]) Ann. 101, 103.
[4]) Quarterley-Journal of the Chemical-Society of London 3.
[5]) Ann. 248, 241.

Das Trianilid der Orthophosphorsäure $PO(NH.C_6H_5)_3$ wird ebenfalls zuerst von Schiff[1] erwähnt, der jedoch diese Verbindung nicht weiter untersucht hat. A. Michaelis und Soden[2] studierten diese später näher und gewannen auch die Dianilidphosphorsäure

$$PO\begin{matrix}OH \\ (NH.C_6H_5)_2.\end{matrix}$$

Sehr eingehend hat sich G. Schulze[3] mit dem Studium dieser Verbindungen befasst, dem es sogar glückte, das Monoanilin-n-Oxychlorphosphin $C_6H_5NH.POCl_2$ und Dianilin-n-Oxychlorphosphin $(C_6H_5.NH)_2POCl$, wie A. Michaelis und Schulze diese benannt haben, zu isolieren und hieraus die sich ableitenden Säuren abzuscheiden.

J. Junker hat nach dieser Richtung hin die Phosphenylsäure und Tolylphosphinsäure bearbeitet und sowohl die neutralen Dianilidophosphinsäureverbindungen $R-PO(NH.C_6H_5)_2$, wie auch die Monoanilidophosphinsäuren $R.PO\begin{matrix}OH \\ NH.C_6H_5\end{matrix}$ erhalten.

Zu einem sehr interessanten Körper, dem Oxyphosphazoparachlorbenzolanilid $C_6H_4Cl.NH.PO=N.C_6H_4Cl$, in dem das Phosphoratom mit einem Stickstoffatom durch zwei Valenzen gebunden ist, gelangte Otto[4] durch Erhitzen von p-Chloranilin-n-Oxychlorphosphin $C_6H_4ClNH.PCl_2$ mit salzsaurem

---

[1]) Ann. 101, 303.
[2]) Schulze, Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[3]) Ann. 229, 335.
[4]) Ber. XXVIII, 619.

Anilin. In allerjüngster Zeit wurde die analoge Verbindung vom Anilin selbst von Silberstein eingehend untersucht, während Werbeck ähnliche Oxyphosphazoverbindungen, das Phenyloxyphazobenzol $C_6H_5PO=NC_6H_5$ und Tolyloxyphosphazobenzol $C_7H_7PO=NC_6H_5$ durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphenyloxychlorid, bezw. Tolyloxychlorphosphin gewonnen hat.

Gut charakterisierte Verbindungen sind auch die Hydrazide der Orthophosphorsäure, die sich nach A. Michaelis und Oster[1] bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenyl- bezw. Tolylhydrazin bilden. Kuhlmann hat nun gefunden, dass Phenyl- und Tolylhydrazin auf die Oxychloride des Phenyl- und Tolylphosphins in ganz gleicher Weise wirken und das Dihydrazid der Anisylphosphinsäure $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\PO(NH.NH.C_6H_5)_2\end{cases}$ ist schon früher von Ph. Kunz[2] erhalten worden.

Das Pseudocumylphosphinsäuredihydrazid werde ich unten beschreiben.

Mit der Untersuchung über die Wechselwirkung zwischen Phosphorpentachlorid und Anilin bezw. salzsaurem Anilin hat sich Gilpin[3] befasst, der im ersteren Falle nach folgender Umsetzungsformel:

$$PCl_5 + 4NH_2.C_6H_5 = 4HCl + P\begin{cases}Cl\\(NH.C_6H_5)_4\end{cases}$$

ein Chlorphosphortetranilid $P\begin{cases}Cl\\(NH.C_6H_5)_4\end{cases}$

[1]) Ann. 270, 110 u. s. f.
[2]) Kunz, Inaug.-Diss. Rostock 1894.
[3]) Gilpin, Inaug.-Diss. Baltimore 1892.

erhielt, mit salzsaurem Anilin dagegen eine als Trichlorphosphanil $PCl_3 = N.C_6H_5$ bezeichnete Verbindung, wobei die Reaktion folgendermassen verlaufen soll:

$$PCl_5 + C_6H_5.NH_2.HCl = PCl_3:N.C_6H_5 + 3\,HCl.$$

Die Resultate bei der Einwirkung von freiem Anilin auf Pseudocumyltetrachlorphosphin $C_9H_{11}PCl_4$ waren wenig erfreulich. Ich erhielt hierbei ein Produkt, welches ich nicht zu identifizieren vermochte, und welches wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen bestand. Besseren Erfolg hatte ich mit salzsaurem Anilin, indem es mir glückte, aus dem Reaktionsprodukt ein Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid $C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$ zu isolieren, in welchem das Chloratom sich gegen andere Radikale ersetzbar erwies.

In allerjüngster Zeit sind von Herrn Professor Dr. A. Michaelis und einigen seiner Schüler auch Studien über die Einwirkungsprodukte des Piperidins auf die Chloriden des Phosphors und der aromatischen Chlorphosphine angestellt worden, die jedoch noch nicht vollständig zum Abschluss gelangt sind. Mit dem Pseudocumylchlorphosphin habe ich nach dieser Richtung hin einige Versuche ausgeführt, welche im experimentellen Teil näher angegeben sind.

Die Oxychloride $R-POCl_2$ und Tetrachloride $R-PCl_4$ der aromatischen Phosphine gehen durch Einwirkung von Wasser analog den entsprechenden Chloriden des Phosphors leicht in die betreffenden

Phosphinsäuren $R\text{-}PO(OH)_2$ über, wie bei sämtlichen Gliedern dieser Gruppe konstatiert ist. Mehrere dieser Phosphinsäuren sind schon der Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen, besonders in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure, Chlor und Brom.

Wie bei allen Benzolderivaten, macht sich auch bei den aromatischen Phosphinsäuren der allgemeine Grundsatz geltend, dass eine Nitrierung um so leichter und weiter geht, desto mehr Seitenketten am Kern vorhanden sind. So gelang es A. Michaelis und Benzinger[1] nicht, durch einfaches Erhitzen der Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ mit rauchender Salpetersäure eine nitrierte Säure zu erhalten, sondern es bedurfte erst der Anwendung eines hohen Druckes bei erhöhter Temperatur, um eine Nitrogruppe einzuführen. Mit wenigeren Schwierigkeiten war die Nitrierung der o- und p-Tolylphosphinsäure verbunden, wie Piper[2] gezeigt hat, der schon durch längeres Erhitzen dieser Säure mit rauchender Salpetersäure zu Mononitroderivaten kam. Durch ein Gemisch von Salpetersäure-Schwefelsäure konnte aus der Mononitro-p-Tolylphosphinsäure auch eine Dinitrosäure von Piper[2] dargestellt werden. Die Nitroverbindungen der m- und p-Xylylphosphinsäuren sind von Weller[3] bearbeitet worden, der beim Auflösen der α-Metaxylylphosphinsäure in rauchender Salpetersäure zwei isomere Mononitrisäure mit weit ausein-

[1]) Ann. 188, 276.
[2]) Piper, Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[3]) Ber. XX., 1720 und XXI., 1494.

anderliegenden Schmelzpunkten erhielt, deren Struktur aber nicht näher festgestellt ist. Ebenso leicht konnte Weller[1] eine Mononitroparaxylylphosphinsäure gewinnen.

Beim Auflösen der Pseudocumylphosphinsäure $C_9H_{11}PO(OH)_2$ in rauchender Salpetersäure und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade werden beide noch vertretbare Wasserstoffatome des Kerns durch zwei Nitrogruppen unter Bildung einer Dinitropseudocumylphosphinsäure ersetzt, wie ich gefunden habe.

Weniger erfolgreich waren die Versuche, durch Einwirkung von Chlor und Brom zu halogensubstituierten Phosphinsäuren zu gelangen. So hat A. Michaelis[2] Brom und Phosphenylsäure mit Wasser im Einschmelzrohr auf 100° C. erhitzt und hierbei neben Phosphorsäure und Bromwasserstoff Paradibrombenzol erhalten. In analoger Weise zersetzten sich auch die Paratolylphosphinsäure[3], die Xylylphosphinsäuren[4] und auch die Pseudocumylphosphinsäure[5] unter Bildung von Phosphorsäure und gebromten Kohlenwassertoffen.

Eine durch Chlor substituierte Phosphinsäure wurde nur einmal zufällig erhalten, als A. Michaelis und Lange[6] den Versuch machten, durch Einwirkung

---

[1]) Ber. XX., 1720 und XXI., 1494
[2]) Ann. 181, 326.
[3]) Ann. 212, 230.
[4]) Ber. XX., 1722.
[5]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[6]) Ber. VIII., 1313.

von Chlor die tolylphosphinige Säure zur Tolylphosphinsäure zu oxydieren, wobei sie eine Trichlortolylphosphinsäure gewannen, deren Struktur später durch Berghegger festgestellt wurde.

Derartige Chlorsubstitutionsversuche wurden noch bei einigen phosphinigen Säuren wiederholt, führten aber mit Ausnahme der metatolylphosphinigen Säure nur zu Phosphinsäuren bezw. weiter zur Phosphorsäure und chlorsubstituierten Kohlenwasserstoffen.

Allerdings hat Maecker[1] eine Monochlorphosphenylsäure beschrieben, die aber nicht durch Chlorierung der Phosphenylsäure erhalten war, sondern durch Einwirkung von Wasser auf das Monochlorphenyltetrachlorphosphin $C_6H_4.Cl.PCl_4$, welches mittelst der Friedel-Craft'schen Synthese aus Monochlorbenzol und durch weitere Addition von Chlor an das zuerst gebildete Monochlorphenylchlorphosphin $C_6H_4ClPCl_2$ gewonnen wurde. Es war hier also das Vorhandensein und auch die Stellung des Chloratoms im Benzolkern von vornherein gegeben. Eine analoge Bromverbindung wurde von Gundermann[2] in gleicher Weise dargestellt.

Es ist mir gelungen, durch direkte Chlorierung eine Monochlorpseudocumylphosphinsäure zu erhalten und diese in eine Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure überzuführen.

---

[1]) Maecker, Inaug.-Diss. Rostock 1893.

[2]) Gundermann, Inaug.-Diss. Rostock 1894.

Phenolderivate des Pseudocumylphosphins.

Die verschiedenen Chloride des Pseudocumylphosphins, welche als Ausgangsmaterial für die im zweiten Teil der Abhandlung beschriebenen Versuche dienten, wurden aus Pseudocumol und Phosphortrichlorid mittelst der Friedel-Craft'schen Synthese nach der von Rothe[1] angegebenen Methode dargestellt.

Einwirkung von Phenol auf Pseudocumylchlorphosphin.

Eine Einwirkung des Phenols auf Pseudocumylchlorphosphin macht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bemerkbar unter Bildung des Diphenyl-o-Pseudocumylphosphins = $(C_6H_5O)_2P.C_9H_{11}$.

$2\,C_6H_5OH + C_9H_{11}PCl_2 = (C_6H_5O)_2PC_9H_{11} + 2\,HCl$.

Zur Erzielung einer quantitativen Umsetzung ist ein längeres Erhitzen erforderlich, wobei aber bei Zutritt von Sauerstoff aus der Luft leicht eine Zersetzung eintritt, und um daher die hohen Tempe-

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

raturen möglichst vermeiden zu können, verwandte ich zur Darstellung des Diphenyl-o-Pseudocumylphosphins nicht freies Phenol, sondern dessen Natriumverbindung. Die Reaktion verläuft dabei in ganz analoger Weise, nur dass an Stelle von freier Chlorwasserstoffsäure sich Chlornatrium als Nebenprodukt bildet.

Den Versuch stellte ich in der Art an, dass ich 8,5 gr frisch destilliertes, trockenes Phenol in wasserfreiem Äther löste und dies in einer tubulierten Retorte am Rückflusskühler mit der berechneten Menge (2,08 gr) blanken Natriummetalls ca. 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzte, bis sich sämtliches Natrium mit dem Phenol zu dem Phenolnatrium umgesetzt hatte, welches in Äther unlöslich ist. Durch den Tubus der Retorte liess ich dann nach und nach 10 gr Pseudocumylchlorphosphin, welches ebenfalls in wasserfreiem Äther gelöst war, zufliessen, wobei sogleich eine Einwirkung durch schwache Erwärmung des Kolbeninhaltes wie durch Abscheidung von Chlornatrium konstatiert werden konnte. Zur vollständigen Umsetzung wurde der Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch eine Stunde lang im Sieden gehalten und dann zum Absetzen des nebenbei gebildeten Chlornatriums der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich dieses als feiner, grauer Schlamm zu Boden gesetzt, worauf der Äther, welcher das Diphenyl-o-Pseudocumylphosphin gelöst enthielt, abfiltriert und langsam abgedunstet wurde. Es blieb eine dicke, gelbe, ziemlich klare Flüssigkeit, die

keinen Geruch zeigte. Zuerst versuchte ich diese durch Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz und durch anhaltendes Reiben mit einem Glasstabe in einen krystallinischen Zustand überzuführen. Da sämtliche Krystallisationsversuche aber vergeblich waren, wurde die erhaltene dicke Flüssigkeit im luftverdünnten Raum unter Zuleitung von trockener Kohlensäure der Destillation unterworfen, um auf diesem Wege eine reine Verbindung zu erzielen. Hierbei stellten sich auch grosse Schwierigkeiten ein, denn die Flüssigkeit geriet in so heftiges Stossen, dass geringe Mengen des Kolbeninhalts mit durch das Abzugsrohr gerissen wurden und die Destillation mehrmals unterbrochen und wiederholt werden musste. Zudem trat bei der Destillation trotz des Vakuums und trotz der zugeleiteten Kohlensäure grösstenteils Zersetzung unter Abspaltung von Phenol ein, während im Kolben ein von amorphem Phosphor rotbraun gefärbter, harziger Rückstand zurückblieb. Nur eine geringe Menge der Verbindung konnte ich unzersetzt erhalten, die bei 283° C. unter 40 mm Druck überging.

Das Destillat bildete eine dicke, farblose, schwach nach Phosphin riechende, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hatte ein spec. Gew. von 1,144 bei gewöhnlicher Temperatur. Den Lichtbrechungskoeffizienten habe ich mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt und zu 1,5085 gefunden. In Alkohol und Äther zeigte sich das Diphenyl-o-Pseudocumylphosphin sehr leicht löslich, unlöslich jedoch in

Wasser. Mit letzterem längere Zeit gekocht, wurde es in Phenol, wie durch den Geruch und mit Bromwasser erkannt wurde, und in pseudocumylphosphinige Säure gespalten, welche durch den Schmelzpunkt identifiziert werden konnte: $C_9H_{11}P(OC_6H_5)_2 + 2H_2O = 2C_6H_5OH + C_9H_{11}PHO(OH)$.

Leichter noch trat die Zersetzung beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien ein. Ebenso zersetzte sich diese Pseudocumylphosphinverbindung schon beim schwachen Erwärmen, wobei sich Gase entwickelten, die beim Zusammentreffen mit Sauerstoff einen leuchtenden Schein verbreiteten. Erneute Krystallisationsversuche mit der destillierten Flüssigkeit blieben anfangs ebenfalls völlig ohne Erfolg. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte diese wohl zu einer zähen, fast glasartig aussehenden Masse, ohne jedoch die geringste Neigung zur Krystallisation zu zeigen. Vielmehr ging sie bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den früheren dickflüssigen Zustand über. Schliesslich nach monatelangem Aufbewahren in einem mit Glasstopfen dicht verschlossenen Gefässe zeigten sich einige kleine farblose Krystalle, welche, wie mittelst Vergrösserung wahrgenommen werden konnte, von vielen Kanten und Flächen begrenzt waren. Nach einigem Reiben mit einem Glasstabe wurde die ganze Masse krystallinisch, die, auf eine Thonplatte gebracht, bald vollständig weiss und trocken wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 59° C. Eine nähere krystallographische Bestimmung der einzelnen Krystalle war wegen der Kleinheit nicht ausführbar.

Die Elementaranalyse wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt. Aus 0,2953 gr Substanz erhielt ich 0,8089 gr CO_2 = 0,2206 gr C und 0,1773 gr H_2O = 0,0197 gr H.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5O)_2PC_9H_{11}$	
C = 75,00 %	74,70 %.
H = 6,25 „	6,67 „

Diäthyl-o-Pseudocumylphosphin.

$(C_2H_5O)_2P.C_9H_{11}$.

In ganz analoger Weise wie das Diphenyl-o-Pseudocumylphosphin vermochte ich auch die entsprechende Äthylverbindung, das Diäthyl-o-Pseudocumylphosphin zu erhalten. Ich verwandte zur Einwirkung auf das Pseudocumylchlorphosphin ebenfalls nicht-freien absoluten Alkohol, sondern wieder die Natriumverbindung, das Natriumäthylat, welches ich in folgender Weise herstellte:

In einer tubulierten Retorte wurden 2 gr blankes Natriummetall durch möglichst wasserfreien Alkohol, der kurz vorher noch über Natrium destilliert war, zur Lösung gebracht und der überschüssige Alkohol zuerst aus dem Wasserbade, zum Schluss aus dem Ölbade abdestilliert. Es blieb das Natriumäthylat als ein weisser Kuchen zurück, den ich durch den Tubus der Retorte mit wasserfreiem Äther übergoss. Alsdann liess ich langsam eine Lösung der berechneten Menge (9,7 gr) Pseudocumylchlorphosphin in wasserfreiem Äther hinzufliessen, wobei auch sogleich

eine Reaktion eintrat. Zur Unterstützung der Umsetzung wurde der Äther solange am Rückflusskühler im Sieden gehalten, bis alles Natriumäthylat vollständig zerfallen war, welches einige Stunden Zeit in Anspruch nahm. Die Umsetzung zwischen Natriumäthylat und Pseudocumylchlorphosphin kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 2\,C_2H_5ONa = (C_2H_5O)_2PC_9H_{11} + 2\,NaCl.$$

Um das nebenbei gebildete Chlornatrium, welches im Äther sehr fein verteilt war, zum Absetzen zu bringen, liess ich das ganze mehrere Tage ruhig stehen, bis sich das Chlornatrium als ein grauer Schlamm am Boden angesammelt hatte. Der Äther, welcher das Diäthyl-o-Pseudocumylphosphin in Lösung hielt, wurde hierauf filtriert und abgedunstet. Als Rückstand blieb eine gelb gefärbte, eigentümlich schwach senfölartig riechende Flüssigkeit, die behufs Reinigung im luftverdünnten Raum unter Zuleitung von trockener Kohlensäure destilliert wurde. Hierbei erhielt ich ein schwach gelb gefärbtes Destillat, welches mit demselben senfölartigen Geruch behaftet war, während im Destillationskölbchen ein nicht unbedeutender Rückstand von Zersetzungsprodukten geblieben war. Zur weiteren Reinigung der Verbindung wurde das erste Destillat noch einmal unter denselben Bedingungen der Destillation unterworfen, und bei 232—233° C. unter einem Druck von ca. 100 mm ging eine farblose Flüssigkeit über, welche sich durch die Analyse als die gesuchte Verbindung herausstellte. Die Ausbeute war aber nur sehr gering.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und Kupferoxyd erhielt ich aus 0,2694 gr angewandter Substanz 0,6410 gr CO_2 = 0,1748 gr C und 0,2230 gr H_2O = 0,0247 gr H.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_2H_5O)_2PC_9H_{11}$	
C = 65,00 %	64,88 %.
H = 8,75 „	9,16 „

Das Diäthyl-o-Pseudocumylphosphin bildet eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit von 1,048 spec. Gew. Sie besitzt wie das entsprechende Diphenyl-o-Pseudocumylphosphin ein starkes Lichtbrechungsvermögen mit einem Brechungskoefficienten von 1,505, den ich ebenfalls mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt habe. In Wasser ist das Diäthyl-o-Pseudocumylphosphin unlöslich, dagegen leicht mischbar mit Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit wässerigen Laugen wird es zersetzt, ebenso auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von Alkohol, wie durch die Jodoformreaktion leicht erkannt werden konnte.

Pseudocumylphosphinsäurediphenylester.

$C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2$.

Durch Addition von einem Molekül Chlor an das Pseudocumylchlorphosphin bildet sich sehr leicht das feste Pseudocumyltetrachlorphosphin $C_9H_{11}PCl_4$, welches durch Schwefeldioxyd in das Pseudocumyl-

oxychlorphosphin $C_9H_{11}POCl_2$ übergeführt werden kann, wie Rothe[1] gezeigt hat.

Dieses Pseudocumyloxychlorphosphin lässt sich ansehen als das Dichlorid der Pseudocumylphosphinsäure $C_9H_{11}PO(OH)_2$, in welcher die beiden Wasserstoffatome durch Phenylreste ersetzt werden können unter Bildung des Pseudocumylphosphinsäurediphenylesters.

Eine Einwirkung von Phenol auf Pseudocumyloxychlorphosphin findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber eine vollständige Umsetzung, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, wird nur durch längeres Erhitzen erreicht. Ich erhielt hierbei eine dickflüssige, braune, phosphinartig riechende Masse, deren unangenehmer Geruch von Zersetzungsprodukten herrührte, die bei der hohen Temperatur sich gebildet hatten. Durch Destillation liessen sich diese nicht entfernen, denn als Destillat erhielt ich jedesmal wieder eine dicke, grünlich schimmernde und etwas fluoreszierende Flüssigkeit, welcher derselbe phosphinartige Geruch anhaftete.

Zur Vermeidung der hohen Temperatur ging ich daher wieder vom Phenolnatrium aus, das auf dieselbe Weise hergestellt wurde, wie schon beim Diphenyl-o-Pseudocumylphosphin beschrieben ist. Zu diesem liess ich langsam eine wasserfreie, ätherische Lösung der berechneten Menge von Pseudocumyloxychlorphosphin hinzufliessen. Eine Wechselwirkung trat sogleich ein, wie durch die schwache Erwärmung

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

des Kolbeninhalts bemerkt werden konnte, aber da das Phenolnatrium in Äther unlöslich ist, so war es zur Vollendung der Reaktion, welche sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$C_9H_{11}POCl_2 + 2C_6H_5ONa = 2NaCl + C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2,$$

angebracht, den Äther einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden zu erhalten. Um das Chlornatrium zum Absetzen zu bringen, musste ich das Gemisch acht Tage lang der Ruhe überlassen, bevor der Äther abfiltriert werden konnte. Nach dem Abdunsten des Äthers erhielt ich eine dicke, schwach gelb gefärbte, vollständig geruchlose Flüssigkeit, mit der ich anfangs Krystallisationsversuche anstellte, die jedoch negativ ausfielen. Zum Zweck der Reinigung musste die dicke Flüssigkeit der Destillation unterworfen werden, die ich im luftverdünnten Raume unter Zufuhr von trockener Kohlensäure ausführte. Ein direktes Erhitzen des Destillationskölbchens über freier Flamme war nicht angänglich, da hierbei ein so heftiges Stossen auftrat, dass der Kolbeninhalt mit durch das Abzugsrohr gerissen wurde. Ruhiger verlief die Destillation, als das Destillationskölbchen im Graphitbade erhitzt wurde; aber sobald die Flüssigkeit anfing, überzudestillieren, stieg das Thermometer rasch über 360° C., so dass die Destillation ohne Thermometer fortgesetzt werden musste. Ich habe daher die ersten und letzten Anteile des Destillats verworfen; sonst war die Ausbeute eine gute, und es blieb im Kolben nur ein geringer Zersetzungsrückstand.

Der auf diese Weise dargestellte Pseudocumylphosphinsäurediphenylester war rein, wie die Analyse zeigte, und bildete eine farblose, klare, vollständig geruchlose, dicke Flüssigkeit von 1,172 spec. Gew. Dieselbe zeigte ebenfalls ein starkes Lichtbrechungsvermögen mit einem Brechungskoefficienten von 1,582. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie ist verhältnismässig sehr beständig und wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; selbst durch Erhitzen mit verdünnter, wässeriger Natronlauge konnte ich keine Zersetzung konstatieren. Nur bei Anwendung von Alkali in alkoholischer Lösung wurde der Ester verseift.

Wiederholte Krystallisations-Versuche mit der reinen Verbindung verliefen resultatlos; jedoch nach monatelangem Aufbewahren in einem dicht verschlossenen Gefässe begannen sich an den Wandungen des Glases einige kleine Nadeln zu zeigen, die sich allmählich immer weiter in das Innere der Flüssigkeit hineinschoben und schliesslich die ganze Masse durchsetzten. Auf eine Thonplatte gebracht, wurden die Krystalle weiss und trocken, deren Schmelzpunkt dann bei 62,5° C. lag.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Zahlen:

Die angewandte Substanz betrug 0,3058 gr; hieraus wurden erhalten: 0,8026 gr CO_2 = 0,2188 gr C und 0,1768 gr H_2O = 0,0196 gr H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2$	
C = 71,59 %	71,55 %.
H = 5,96 „	6,40 „

Einwirkung von Phenol auf Pseudocumyltetrachlorphosphin.

Durch Erhitzen von Phenol mit Pseudocumyltetrachlorphosphin wurde ebenfalls Pseudocumylphosphinsäurediphenylester erhalten neben gleichzeitiger Bildung von Chlorbenzol.

$$C_9H_{11}PCl_4 + 3C_6H_5OH =$$
$$3HCl + C_6H_5Cl + C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2.$$

Es entstand hierbei eine dickflüssige braune Masse, der auch ein phosphinartiger Geruch anhaftete. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume und im Kohlensäurestrom ging zuerst das Chlorbenzol über, und zum Schluss über 360° C. eine dicke, grünlich gelb gefärbte Flüssigkeit, die aber selbst nach mehrfacher Destillation nicht vollständig farblos und geruchlos wurde. Im übrigen zeigte sie dieselben Eigenschaften, wie die Verbindung, welche durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Pseudocumyloxychlorphosphin erhalten war. Bei der Verbrennung ergaben 0,2503 gr Substanz 0,6545 gr CO_2 = 0,1785 gr C und 0,1377 gr H_2O = 0,0153 gr H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2$	
C = 71,59 %	71,31 %.
H = 5,96 „	6,11 „

Versuche zur Darstellung des Pseudocumylphosphinsäuremonophenylesterchlorids.

$$C_9H_{11}PO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_6H_5\end{matrix}.$$

Analog wie A. Michaelis und Jacobsen[1] durch Wechselwirkung zwischen einem Molekül Phenol und einem Molekül Phosphoroxychlorid neben Phosphorsäuretriphenylester noch die Phosphorsäurephenylesterchloride zu erhalten vermochten, versuchte ich durch Einwirkung von einem Molekül Phenol auf ein Molekül Pseudocumyloxychlorphosphin das Pseudocumylphosphinsäuremonophenylesterchlorid darzustellen.

Beim Erhitzen von Phenol mit Pseudocumyloxychlorphosphin in den angegebenen Verhältnissen erhielt ich eine dicke, braune, stechend riechende Flüssigkeit, die neben unzersetztem Pseudocumylphosphinsäurediphenylester auch Pseudocumylphosphinsäuremonophenylesterchlorid enthielt. Die Umsetzung konnte nach folgender Formel vor sich gegangen sein:

$$3\,C_9H_{11}POCl_2 + 3\,C_6H_5OH = C_9H_{11}PO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown OC_6H_5\end{matrix} +$$
$$C_9H_{11}PO(OC_6H_5)_2 + C_9H_{11}POCl_2.$$

[1]) Ber. VIII, 519.

Durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume suchte ich die verschiedenen Körper zu trennen, aber die Siedepunkte des neutralen Esters, wie auch des Esterchlorids lagen selbst bei vermindertem Druck über 360° C., so dass es mir nicht gelang, das Pseudocumylphosphinsäuremonophenylesterchlorid rein darzustellen. Sämtliche Chloranalysen zeigten einen zu geringen Chlorgehalt um ein bis zwei Prozent. Die Ausbeute war auch nur sehr gering, indem sich meist der neutrale Ester gebildet hatte.

Anilinderivate des Pseudocumylphosphins.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Pseudocumylchlorphosphin.

Durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid vermochten A. Michaelis und G. Schroeter[1] eine dem Diazobenzolchlorid ähnlich zusammengesetzte Verbindung, das Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N=PCl$ zu gewinnen, in welcher der Phosphor und der Stickstoff durch zwei Valenzen mit einander verbunden waren. Ich hoffte, aus Anilin und Pseudocumylchlorphosphin eine analoge Verbindung, das Pseudocumylphosphazobenzol $C_9H_{11}P=NC_6H_5$ erhalten zu können, und in der Annahme, dass die Reaction folgendermassen verlaufen würde:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 3\,C_6H_5.NH_2 = C_9H_{11}P=NC_6H_5 + 2\,C_6H_5NH_2.HCl,$$

brachte ich auf drei Moleküle Anilin ein Molekül Pseudocumylchlorphosphin zur Einwirkung.

Es wurden daher 10 gr Pseudocumylchlorphosphin in wasserfreiem Äther gelöst und nach und nach in eine Lösung von 8,6 gr Anilin in wasserfreiem Äther eingetragen. Sogleich trat eine heftige Reaktion

[1]) Ber. XXVII, 490.

ein unter Ausscheidung eines weissen, voluminösen Niederschlages von salzsaurem Anilin. Zur Vollendung der Umsetzung und zum Absetzen des salzsauren Anilins liess ich das Gemisch zwölf Stunden in einem geschlossenen Gefässe stehen, worauf der Äther abfiltriert und in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht wurde. Es resultierten kleine weisse Krystalle, die in einer gelblichen, schmierigen Masse eingebettet lagen. Letztere konnte leicht durch Abwaschen mit Äther, in dem sich die einmal ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr löslich zeigten, entfernt werden. Durch abermaliges Abdunsten des Äthers wurden dann weitere Mengen des krystallinischen Produktes gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 122° C. lag.

Die Theorie verlangt für das Pseudocumylphosphazobenzol 74,68% C und 6,64% H, während ich bei der Analyse 70,5% C und 7,25% H fand. Es ging hieraus augenscheinlich hervor, dass der Körper noch nicht rein war und wurde deshalb aus heissem Benzol umkrystallisiert, in welchem er sich leicht löste. Hierbei wurden kleine weisse Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt auf 127° C. gestiegen war, und die in kaltem Wasser schwer löslich waren, leichter in heissem und in Alkohol. Durch Salzsäure wurden sie zersetzt unter Abscheidung von pseudocumylphosphiniger Säure, welche leicht durch den Schmelzpunkt identificiert werden konnte.

Bei der Elementaranalyse, die mit Bleichromat und Kupfer unter Zusatz von Kaliumdichromat aus-

geführt wurde, stellte sich aber heraus, dass die erhaltenen Krystalle nicht das gesuchte Pseudocumylphosphazobenzol waren, sondern dass sich das Anilinsalz der pseudocumylphosphinigen Säure gebildet hatte. Es wurden bei der Verbrennung 64,76% C und 7,03% H gefunden.

Das pseudocumylphosphinigsaure Anilin enthält nach der Theorie 64,98% C und 7,22% H, das Pseudocumylphosphazobenzol dagegen 74,68% C und 6,64% H.

Um die Identität mit dem pseudocumylphosphinigsauren Anilin noch weiter festzustellen, wurde dieses Salz aus Anilin und pseudocumylphosphiniger Säure gargestellt. welches in seinen Eigenschaften und in seinem Schmelzpunkte (127° C.) vollkommen mit dem erhaltenen Produkte übereinstimmte.

Ein zweiter Versuch, bei dem an Stelle von wasserfreiem Äther Benzol angewandt wurde, ergab dasselbe Resultat.

Es ist wohl anzunehmen, dass sich das Pseudocumylphosphazobenzol intermediär bei der Einwirkung von Anilin auf Pseudocumylchlorphosphin bildet, aber es scheint so unbeständig zu sein, dass es sogleich Wasser aufnimmt, woher es dies nur nehmen kann, und sich dabei in das Anilinsalz der pseudocumylphosphinigen Säure verwandelt, wobei das Phosphoratom dann von seinem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen übergeht. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

1. $3\,C_6H_5.NH_2 + C_9H_{11}PCl_2 = C_9H_{11}P=N.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.NH_2.HCl.$

2. $C_9H_{11}P{=}NC_6H_5 + 2H_2O = C_9H_{11}P{=}O(H)(OH.NH_2.C_6H_5).$

Pseudocumylphosphinsäuredianilid.

$$C_9H_{11}.PO{<}{NH.C_6H_5 \atop NH.C_6H_5}.$$

Sehr beständige Anilinderivate bildet das Pseudocumyloxychlorphosphin, in denen der Phosphor von vornherein fünfwertig, also vollständig gesättigt ist. So werden beim Erhitzen von vier Molekülen Anilin mit einem Molekül Pseudocumyloxychlorphosphin die beiden Chloratome in letzterem durch Anilinreste ersetzt, und es entsteht das Dianilid der Pseudocumylphosphinsäure $C_9H_{11}PO(NH.C_6H_5)_2$.

$$C_9H_{11}POCl_2 + 4\,C_6H_5.NH_2 = C_9H_{11}PO(NH.C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5NH_2.HCl.$$

Die geeignetste Darstellungsmethode für die Verbindung war die, dass die berechneten Mengen von Pseudocumyloxychlorphosphin und Anilin in einem weiten Reagensglase über freier Flamme eine kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die Umsetzung sehr heftig vor sich ging, und die heisse flüssige Masse dann in kaltes Wasser geschüttet wurde, welches mit Salzsäure schwach angesäuert war. Das Pseudocumylphosphinsäuredianilid erstarrte hierbei sogleich zu einer weissen wachsartigen Masse, während das salzsaure Anilin in dem Wasser sich löste. Um

letzteres aber vollständig zu entfernen, war es notwendig, das Pseudocumylphosphinsäuredianilid sorgfältig zu zerkleinern und auf einem Filter so lange mit warmem Wasser auszuwaschen, bis im ablaufenden Filtrate kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Zur Krystallisation wurde es dann in heissem Alkohol gelöst und die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, bis eine deutliche Trübung auftrat. Diese wurde durch Erwärmen wieder beseitigt, und beim Abkühlen der Lösung krystallisierte das Pseudocumylphosphinsäuredianilid in kleinen Nadeln aus. In trockenem Zustande bildet es kleine weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 197 ° C. schmelzen. In Wasser und Äther ist es nicht merklich löslich, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol, langsam in kaltem. Die Verbindung ist sehr beständig und wird durch Kochen mit verdünnten Laugen und Säuren nicht verändert.

Beim Verbrennen mit Bleichromat und Kupferoxyd lieferten 0,2269 gr Substanz 0,5976 gr CO_2 = 0,1629 gr C und 0,1392 gr H_2O = 0,0154 gr H.

Ferner ergab die Stickstoffanalyse aus 0,2057 gr Substanz bei 27 ° C. und 755 mm Barometerstand 15,5 ccm Stickstoff = 0,01669 gr N.

Berechnet für: $C_9H_{11}PO(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden:
C = 72,00 %	71,79 %.
H = 6,57 „	6,78 „
N = 8,00 „	8,11 „

Pseudocumyloxyphosphazobenzol.

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}=O\\=N.C_6H_5.\end{matrix}$$

Durch anhaltendes Erhitzen von salzsaurem Anilin mit den Oxychloriden der aromatischen Phosphine bilden sich Oxyphosphazoderivate $R-P\begin{matrix}=O\\=N.C_6H_5,\end{matrix}$ in denen der Stickstoff mit dem Phosphor durch zwei Valenzen sehr fest verbunden ist.

Werbeck hat sich mit derartigen Verbindungen des Phenyl- und Tolylphosphins beschäftigt, während ich es mir angelegen sein liess, das entsprechende Pseudocumyloxyphosphazobenzol $C_9H_{11}P\begin{matrix}=O\\=N.C_6H_5\end{matrix}$ darzustellen.

Die Darstellung geschah in der Weise, dass die berechneten Mengen von einem Molekül Pseudocumyloxychlorphosphin mit etwas mehr als einem Molekül salzsauren Anilins in käuflichem Xylol ca. 30 Stunden in einem Kolben am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurden. Es trat hierbei vollständige Lösung ein, und anfangs entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, deren Entwickelung jedoch zum Schluss ganz aufhörte. Der chemische Prozess hierbei kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$C_9H_{11}POCl_2 + C_6H_5.NH_2.HCl =$$
$$C_9H_{11}P\begin{matrix}=O\\=N.C_6H_5\end{matrix} + 3HCl.$$

Beim Abdestillieren des Xylols blieb eine dicke,

braune, zähe Masse, die in heissem Alkohol gelöst wurde, aus welchem sich dann beim Abkühlen und nach einigem Stehen eine braun gefärbte, krümelige Masse ausschied. Diese wurde mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, um noch anhaftendes salzsaures Anilin zu beseitigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde das Pseudocumyloxyphosphazobenzol rein erhalten. Es bildete kleine weisse Nadeln, die sich zu einem dichten Filz und zu kugeligen Aggregaten zusammengelagert hatten. Der Schmelzpunkt liegt bei 205° C. In heissem Alkohol löst es sich leicht, aber nicht in Wasser. Im Gegensatz zum Pseudocumylphosphazobenzol ist das Pseudocumyloxyphosphazobenzol sehr beständig. Es ist mir nicht gelungen, letzteres durch Kochen mit konz. Kalilauge oder konz. Salzsäure in die Pseudocumylphosphinsäure $C_9H_{11}PO(OH)_2$ überzuführen.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2480 gr Substanz verwandt. Hieraus erhielt ich bei 13° C. und 757 mm Barometerstand 11,25 ccm Stickstoff = 0,01318352 gr N.

Die Phosphorbestimmung, welche durch Glühen mit Kalkoxyd ausgeführt wurde, ergab aus 0,4710 gr Substanz 0,1983 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,0554 P.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{matrix}=O\\=N.C_6H_5\end{matrix}$	
N = 5,44 %	5,33 %.
P = 12,06 „	11,78 „

Silberstein ist es gelungen, eine Oxyphosphazoverbindung des Anilins ausser durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin-n-Chlorphosphin in Xylollösung auch noch durch einfaches Erhitzen von Orthophosphorsäuretrianilid zu erhalten, wobei sich freies Anilin abspaltete.

$$(C_6H_5NH)_3PO = C_6H_5NHP\begin{matrix}=O\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH_2.$$

Einen analogen Versuch habe ich mit Pseudocumylphosphinsäuredianilid ausgeführt in der Erwartung, dass sich dieses nach folgender Formel spalten würde:

$$C_9H_{11}PO(NH.C_6H_5)_2 = C_9H_{11}P\begin{matrix}=O\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Erhitzen spaltete sich zwar Anilin ab, aber es bildete sich eine dicke braune, schmierige Masse, aus der ich nur etwas noch unzersetztes Pseudocumylphosphinsäuredianilid wiedergewinnen konnte, während das übrige vollständig in harzige Verbindungen übergeführt war.

Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid.

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}-Cl\\ \equiv(NH.C_6H_5)_3.\end{matrix}$$

Ein Versuch, durch Einwirkung von freiem Anilin auf Pseudocumyltetrachlorphosphin $C_9H_{11}PCl_4$ in letzterem die Chloratome sämtlich oder teilweise durch Anilinreste zu ersetzen, schlug fehl. Die Reaktion trat zwar sehr heftig ein, aber ich erhielt

ein chlorhaltiges Produkt, welches aus verschiedenen Körpern zu bestehen schien; denn aus den Chlorbestimmungen konnte ich keinen Anhalt für irgend eine Formel gewinnen.

In mehreren Fällen hatte sich die Anwendung von salzsaurem Anilin an Stelle von freiem Anilin erfolgreich erwiesen, wie G. Schulze[1] bei der Darstellung der Anilin-n-Chlorphosphine gezeigt hat, und auch mir glückte es, aus dem Reaktionsprodukt zwischen salzsaurem Anilin und Pseudocumyltetrachlorphosphin eine Verbindung zu isolieren, welche als Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid identificiert werden konnte. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel erklären:

$$C_9H_{11}PCl_4 + 3C_6H_5.NH_2.HCl =$$

$$C_9H_{11}P\begin{cases} Cl \\ (NH.C_6H_5)_3 \end{cases} + 6HCl.$$

Das Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid wurde gewonnen, indem 20 gr Pseudocumyltetrachlorphosphin mit einem Überschuss (40 gr) von reinem, fein gepulverten, staubtrocknen, salzsauren Anilin innig gemischt und allmählich in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf 170—180° C. erhitzt wurden. Schon beim Mischen beider Substanzen machte sich eine Reaktion durch Entwickelung von Chlorwasserstoffgas bemerkbar, welche aber beim Erhitzen bedeutend gesteigert wurde. Anfangs schmolz das Gemisch zu einer dickflüssigen,

---

[1]) Schulze, Inaug.-Diss. Rostock 1894.

braunen Masse, die allmählich zu einem festen Kuchen erstarrte. Nachdem die Reaktion beendet war und die Entwickelung von Chlorwasserstoff aufgehört hatte, war das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten steinhart geworden, so dass es aus dem Kolben herausgeschlagen werden musste. Bei einigen Lösungsversuchen stellte sich nun heraus, dass ein Teil in Benzol ungemein leicht sich löste, während der andere sich hierin vollständig unlöslich erwies. Es war also augenscheinlich, dass verschiedene Körper entstanden sein mussten, die mittelst Benzol leicht getrennt werden konnten. Die erhaltene braune, harte Masse wurde daher sorgfältig zerkleinert und mit Benzol einige Zeit am Rückflusskühler ausgekocht, wobei ein grosser Teil in Lösung ging. Beim Abdunsten der Benzollösung blieb eine grünlich gefärbte Masse, die aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen bestehen musste, wie aus den Chlorbestimmungen gefolgert werden konnte, welche ich aber nicht zu trennen vermochte.

Der in Benzol unlösliche Anteil dagegen wurde durch die Analyse als Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid erkannt. Um einen grünen Farbstoff, welcher sich bei der hohen Temperatur aus salzsaurem Anilin gebildet hatte, und um noch anhaftendes salzsaures Anilin zu entfernen, wurde der Rückstand zuerst mit wenig heissem Alkohol behandelt, bis er weiss geworden war, und dann auf einem Filter solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte.

Auf diese Weise wurde das Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid schon vollkommen analysenrein erhalten und bildete im trockenen Zustande ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches aus kleinen silberglänzenden Blättchen bestand, deren Schmelzpunkt bei 247° C. lag. In Wasser, Äther, Benzol ist es unlöslich, nur langsam löslich in kaltem, reichlicher in siedendem Alkohol und siedendem Chloroform.

Aus der alkoholischen Lösung wird es durch viel kaltes Wasser als weisses Pulver wieder ausgeschieden. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich als kleine Blättchen ab, die leicht eine graue Farbe annehmen und unansehnlich werden. Ebenso bleibt es beim Verdunsten einer Eisessiglösung als kleine graue Blättchen zurück. Ein sehr geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren dieser Verbindung ist Chloroform.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen: Zur Verbrennung wurden 0,2330 gr Substanz angewandt. Die gefundene Menge CO_2 betrug 0,6019 gr = 0,1641 gr C und H_2O = 0,1306 gr = 0,0145 gr H.

Stickstoffbestimmung: Die angewandte Substanz betrug 0,2449 gr. Hieraus wurden bei 20° C. und 754,5 mm Barometerstand 20,2 ccm Stickstoff erhalten = 0,0229498 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$	
C = 70,20 %	70,42 %.
H = 6,28 „	6,22 „
N = 9,11 „	9,27 „

Zur Chlorbestimmung wurden angewandt 0,3056 gr Substanz. Es wurden gefunden 0,0996 gr AgCl = 0,0246 gr Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 7,70 %	8,04 %.

In dem Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid lässt sich das Chlor leicht durch Brom und Jod, ferner durch die Nitrat- wie durch die Hydroxylgruppe ersetzen.

Trianilidopseudocumylphosphoniumjodid.

$$C_9H_{11}-P\begin{matrix}J\\(NH.C_6H_5)_3.\end{matrix}$$

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid mit überschüssigem Jodkali wird das Chlor durch Jod ersetzt und es bildet sich das Trianilidopseudocumylphosphoniumjodid:

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$$

$$+KJ=C_9H_{11}P\begin{matrix}J\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}+KCl.$$

Es ist hierbei erforderlich, dass die Einwirkung eine möglichst langandauernde ist, da im anderen Falle die Umsetzung nicht quantitativ vor sich geht.

Zur Darstellung des Jodids wurde das Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid in Alkohol gelöst und ca. 30 Stunden lang mit überschüssigem Jodkali am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Um das Jodid abzuscheiden, wurde die alkoholische Lösung in viel kaltes Wasser geschüttet, wobei es als weisses Pulver ausfiel, welches nach längerem Stehen in einen fein krystallinischen Zustand überging. Auf einer Thonplatte getrocknet, bildete es ein gelblichweisses Pulver, welches sich am Licht allmählich grünlich-gelb färbte. In kochendem Wasser zeigte es sich nur in Spuren löslich, schwer in kaltem, aber sehr leicht in heissem Alkohol und Chloroform. Beim Verdunsten einer Lösung in Chloroform blieb das Trianilidopseudocumylphosphoniumjodid als gelblich-grüne, strahlig-krystallinische Masse zurück, deren Schmelzpunkt bei 220° C. lag.

Die Jodbestimmung ergab folgendes: Aus 0,5045 gr angewandter Substanz wurden 0,2119 gr AgJ = 0,1145 gr J erhalten.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{matrix}J\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$	
J = 22,96 %	22,69 %.

Trianilidopseudocumylphosphoniumbromid.

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}Br\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}.$$

In analoger Weise wie das Trianilidopseudocumylphosphoniumjodid lässt sich aus dem Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid mittelst Bromkali auch das entsprechende Bromid gewinnen:

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$$

$$+KBr = C_9H_{11}P\begin{matrix}Br\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix} + KCl.$$

Das Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid wurde in alkoholischer Lösung ca. 30 Stunden am Rückflusskühler mit überschüssigem Bromkali gekocht und die Lösung dann in Eiswasser geschüttet. Sogleich schied sich hierbei das Trianilidopseudocumylphosphoniumbromid als weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher nach längerem Stehen eine feinkrystallinische Beschaffenheit annahm und, auf Thonplatten getrocknet, ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver bildete, dessen Schmelzpunkt bei 259° lag. In heissem Wasser zeigte es sich kaum merklich löslich, leicht dagegen in Chloroform und heissem Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung schied es sich krystallinisch ab, nahm dabei aber eine graue Färbung an und wurde unansehnlich. Qualitativ wurde Brom in der Weise nachgewiesen, dass die Substanz mit Kalkoxyd geglüht und die Lösung des gebildeten Bromcalciums in verdünnter Salpetersäure nach Zusatz von Chlorwasser mit Chloroform aus-

geschüttelt wurde, wobei intensive Braunfärbung des Chloroforms eintrat.

Bei der quantitativen Brombestimmung wurden aus 0,2715 gr Substanz 0,1001 gr AgBr = 0,0426 gr Br erhalten.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{matrix}Br\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$	
Br = 15,81 %	15,69 %.

Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat.

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}NO_3\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}.$$

In dem Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid kann das Chlor mittelst Silbernitrat leicht durch den Salpetersäurerest „NO_3“ ersetzt werden und es bildet sich das Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat:

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$$

$$+ AgNO_3 = C_9H_{11}P\begin{matrix}NO_3\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix} + AgCl.$$

Die alkoholische Lösung von Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid wurde mit Silbernitrat im geringen Überschuss versetzt, wobei sogleich ein dicker Niederschlag von Chlorsilber ausfiel, während das entstandene Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat in Lösung blieb. Nachdem das Chlorsilber sich abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abfiltriert, mit einem halben Volum Wasser

versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Je nachdem die Lösung ärmer an Alkohol wurde, schied sich das Trianilidopseudocumylphosphoniumnitrat nach und nach vollständig in kleinen weissen Nädelchen ab. Auch in der Weise konnte das Nitrat aus der alkoholischen Lösung abgeschieden werden, indem man letztere in viel kaltes Wasser eintrug, wodurch sogleich ein weisser, pulveriger Niederschlag ausfiel. Zum Umkrystallisieren eignete sich am besten ein Gemisch aus Alkohol und Chloroform, aus dem es beim langsamen Verdunsten als kleine weisse Nadeln auskrystallisierte. In Wasser und Äther ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in siedendem Chloroform. Es schmilzt bei 224 bis 225° C.

Zur Stickstoffanalyse wurde 0,1539 gr Substanz angewandt. Der Barometerstand betrug 773 mm, die Temperatur 18° C. und das erhaltene Volum Stickstoff 13,4 ccm = 0,0157902 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{matrix}NO_3\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}$	
N = 11,49 %	11,58 %.

Trianilidopseudocumylphosphoniumhydroxyd.

$$C_9H_{11}P\begin{matrix}OH\\(NH.C_6H_5)_3.\end{matrix}$$

Durch Behandeln des Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid mit feuchtem Silberoxyd in alkoholischer Lösung konnte ich das Chlor durch eine

Hydroxylgruppe ersetzen und das entsprechende Trianilidopseudocumylphosphoniumhydroxyd gewinnen. Die chemische Gleichung für diese Umsetzung ist folgende:

$$2\ C_9H_{11}P\begin{matrix}Cl\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix} + Ag_2O + H_2O = 2\ AgCl + 2\ C_9H_{11}P\begin{matrix}OH\\(NH.C_6H_5)_3\end{matrix}.$$

Diese Verbindung stellte ich dar, indem ich reines Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid in heissem Alkohol löste, die Lösung mit etwas Wasser verdünnte und diese in der Kälte mit frisch bereitetem, gut ausgewaschenen Silberoxyd behandelte. Dass eine Wechselwirkung sogleich eintrat, konnte an der Bildung von weissem Chlorsilber konstatiert werden. Zur vollständigen Umsetzung liess ich die Mischung zwölf Stunden stehen, wobei ich öfters umschüttelte. Nachdem in einer abfiltrierten Probe kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, abermals filtriert und dann zum langsamen Verdunsten bei Seite gestellt. Es schieden sich allmählich kleine weisse Nadeln ab, die sich zu kleinen sternförmig angeordneten Gruppen zusammenlagerten. Sobald die Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedunstet war, wurde der Rest abgegossen und die Krystalle auf einer Thonplatte im Exsikkator getrocknet.

Das Trianilidopseudocumylphosphoniumhydroxyd bildet kleine weisse Nadeln, die bei 203,5° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich

leicht in Alkohol und Chloroform, wie auch in Spuren in Äther.

Gegen Lakmus zeigte es sich indifferent; auch ist es mir nicht gelungen, durch direkte Einwirkung von Säuren auf das Trianilidopseudocumylphosphoniumhydroxyd eine salzartige Verbindung zu erhalten.

Bei der Elementaranalyse, die mit Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt wurde, erhielt ich aus 0,1905 gr Substanz 0,5090 gr CO_2 = 0,1388 gr C und 0,1173 gr H_2O = 0,0130 gr H.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0,1535 gr Substanz bei 22° C. und 763 mm Barometerstand 12,8 ccm Stickstoff gewonnen = 0,01455872 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{cases}OH\\(NH.C_6H_5)_3\end{cases}$	
C = 73,13 %	72,86 %.
H = 6,77 „	6,83 „
N = 9,48 „	9,41 „

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pseudocumyloxychlorphosphin.

Das freie Phenylhydrazin verhält sich gegen Pseudocumyloxychlorphosphin ganz analog wie freies Anilin, indem die beiden Chloratome unter Abspaltung von Chlorwasserstoff durch Phenylhydrazinreste ersetzt werden unter Bildung von Pseudocumylphosphinsäuredihydrazid $C_9H_{11}PO(NH.NHC_6H_5)_2$. Die Ein-

wirkung ist aber eine so heftige, dass es erforderlich ist, diese in einem indifferenten Lösungsmittel vorzunehmen.

Zur Darstellung des Hydrazids liess ich auf ein Molekül Pseudocumyloxychlorphosphin vier Moleküle Phenylhydrazin einwirken, damit die frei werdende Chlorwasserstoffsäure an Phenylhydrazin gebunden würde. Es lag also der Umsetzung folgende Gleichung zu Grunde:

$$C_9H_{11}PO Cl_2 + 4NH_2 - NH - C_6H_5 =$$
$$C_9H_{11}PO(NH - NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5NH.NH_2.HCl.$$

5 gr Pseudocumyloxychlorphosphin wurden in einem grossen Überschuss wasserfreien Äthers gelöst, ebenso 9,3 gr Phenylhydrazin, und die Lösungen unter guter Abkühlung langsam vereinigt, wobei sogleich unter heftiger Reaktion ein dicker, voluminöser Niederschlag sich abschied. Nach einigen Stunden wurde dieser auf einem Saugfilter abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. In dem schwach gelb gefärbten Äther hatte sich nichts wesentliches gelöst, der beim Abdunsten nur etwas überschüssiges Phenylhydrazin zurückliess.

Der dicke weisse Niederschlag wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, um noch anhaftenden Äther zu verjagen, und dann mit Wasser so lange behandelt, bis im ablaufenden Filtrate kein Chlor mehr gefunden wurde. Das salzsaure Phenylhydrazin ging hierbei in Lösung, während das Pseudocumylphosphinsäuredihydrazid als weisser, fester, in Wasser unlöslicher Körper zurückblieb. Zur Krystallisation

wurde dieser dann in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, bis eine starke Trübung auftrat, welche durch nochmaliges Erwärmen wieder beseitigt wurde. Beim Erkalten schied sich das Hydrazid in kleinen Nadeln ab, die auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Zur Verbrennung wurden 0,2954 gr Substanz angewandt, welche 0,7153 gr CO_2 = 0,1950 gr C und 0,1772 gr H_2O = 0,0196 gr H ergab.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich aus 0,2196 gr Substanz bei 19° C. und 758 mm Barometerstand 28,6 ccm Stickstoff = 0,0327926 gr N.

Berechnet für: $C_9H_{11}PO(NH.NH.C_6H_5)_2$	Gefunden:
C = 66,31 %	66,07 %.
H = 6,57 „	6,64 „
N = 14,73 „	14,93 „

Das Pseudocumylphosphinsäuredihydrazid bildet kleine weisse, glänzende Nadeln, die bei 208° C. schmelzen. In Wasser und Äther löst es sich nicht, dagegen leicht in heissem Alkohol. Es besitzt schwach reduzierende Eigenschaften, indem es Fehling'sche Lösung in der Wärme reduziert, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch nicht verändert. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es, selbst beim Erhitzen, beständig.

Piperidinderivate des Pseudocumylphosphins.

Einwirkung von Piperidin auf Pseudocumylchlorphosphin.

Herr Professor Dr. A. Michaelis und Luxembourg haben in jüngster Zeit durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphortrichlorid eine schön krystallisierende Verbindung erhalten, die mit Methyljodid heftig reagiert und durch Addition von einem Molekül des letzteren in das Tripiperidomethylphosphoniumjodid $(C_5H_{10}N)_3P\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$ übergeht.

Analoge, auch gut krystallisierende Verbindungen des Phenylphosphins wurden von Schlüter, des Anisyl- und Chlorbenzolphosphins von Roeber dargestellt.

Mit der Untersuchung über das Verhalten von Piperidin mit Pseudocumylchlorphosphin habe ich mich beschäftigt, konnte hierbei aber kein krystallinisches Produkt gewinnen. Eine Einwirkung findet zwar statt und so heftig, dass diese nicht direkt, sondern nur in einem indifferenten Lösungsmittel vorgenommen werden kann.

Beim Versuch wurden 30,8 gr Piperidin in wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung nach und nach 20 gr Pseudocumylchlorphosphin eingetragen, ein Verhältnis, nach welchem vier Moleküle Piperidin auf ein Molekül Pseudocumylchlorphosphin zur Einwirkung kamen und die Umsetzung in folgender Weise vor sich gehen konnte:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 4\,C_5H_{10}.NH = C_9H_{11}P(NC_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Sogleich schied sich ein dicker, voluminöser Niederschlag von salzsaurem Piperidin ab, aber um eine vollständige Umsetzung herbeizuführen und um das salzsaure Piperidin zum Absetzen zu bringen, liess ich das ganze 12 Stunden stehen. Die überstehende klare, ätherische Lösung wurde dann abfiltriert und der zurückbleibende voluminöse, weisse Niederschlag einige Male mit Äther ausgewaschen. In Wasser war dieser leicht und vollständig löslich und bestand nur aus salzsaurem Piperidin.

Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine zähe, fast farblose, klare und durchsichtige Masse, die in einer Kältemischung glasartig erstarrte und beim Schlagen wie Glas zersprang, aber im übrigen nicht die geringste Neigung zur Krystallisation zeigte, vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den ursprünglichen Zustand überging. Ein schwacher Geruch nach Piperidin haftete dieser Masse noch an, welcher daherrührte, dass ein geringer Überschuss von Piperidin angewandt war. Um diesen zu entfernen, wurde das

erhaltene Produkt noch einmal in Äther gelöst und mit Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert war, ausgeschüttelt. Der Äther wurde in einem Scheidetrichter abgehoben, mit geglühtem kohlensauren Kali getrocknet und langsam an der Luft verdunstet. Zur Entfernung von geringen Mengen noch anhängenden Äthers wurde der Rückstand, der wieder die oben erwähnte Beschaffenheit hatte, eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann acht Tage lang im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Durch die Analyse wurde gefunden, dass das Produkt grösstenteils aus Dipiperidopseudocumylphosphin $C_9H_{11}P(N.C_5H_{10})_2$ bestand, aber, da es nicht krystallisierte, nicht vollständig rein erhalten war. Bei der Stickstoffbestimmung wurden 8,25 % N gefunden, während die Theorie 8,8 % N verlangt.

In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol zeigte sich das Dipiperidopseudocumylphosphin leicht löslich, blieb aber beim Verdunsten aller Lösungsmittel als dicke, zähflüssige Masse zurück. In Wasser ist es unlöslich und wird beim Erwärmen mit verdünnten Laugen und verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Piperidin zersetzt, während es von verdünnter Essigsäure nicht angegriffen wird.

Das Dipiperidopseudocumylphosphin löste sich ebenfalls leicht in Schwefelkohlenstoff, mit dem es eine gut krystallisierende Doppelverbindung einging. Anfangs färbte sich die Lösung rotbraun, ging allmählich nach einigem Stehen in gelb über, und beim

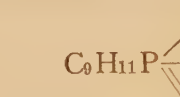
Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs blieb eine dicke, braune, unangenehm riechende Schmiere, die von kleinen nadelförmigen Krystallen durchsetzt war. Um letztere rein zu gewinnen, wurde der Verdunstungsrückstand mit Alkohol behandelt, wobei die Schmiere in Lösung ging, während der feste Anteil als gelblich-weisses Krystallpulver zurückblieb, dessen Schmelzpunkt bei 182° C. lag. Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Produkt in heissem Benzol gelöst und die filtrierte Lösung zum Verdunsten gebracht. Es schieden sich hierbei allmählich kleine gelblich-weisse Krystalle ab, die sich zu warzenartigen Drüsen zusammenlagerten und deren Schmelzpunkt im trockenen Zustande auf 185° C. gestiegen war.

In Alkohol und Äther zeigten sie sich nur wenig löslich, unlöslich in Wasser, reichlicher jedoch in Chloroform und Benzol, besonders in der Wärme. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde die Verbindung zersetzt.

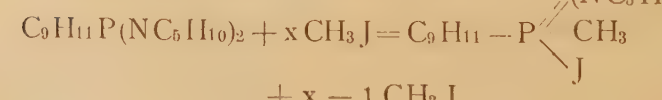
Nach der Analyse zu schliessen, war eine Doppelverbindung von 1 Molekül $C_9H_{11}P(N.C_5H_{10})_2$ mit 2 Molekülen CS_2 entstanden, denn bei der Schwefelbestimmung lieferten 0,2558 gr Substanz 0,5185 gr $BaSO_4$ = 0,0712 gr S, und bei der Stickstoffbestimmung 0,2908 gr Substanz bei 23° C. und 762 mm Barometerstand 16 ccm Stickstoff = 0,0180832 N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P(NC_5H_{10})_2.2\,CJ_2$	
S = 27,23 %	27,51 %.
N = 5,95 „	6,21 „

Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodid.



In dem Dipiperidopseudocumylphosphin besitzt das Phosphoratom eine dreiwertige Valenz, es ist also die Möglichkeit vorhanden, dass es noch zwei Affinitäten aufzunehmen vermag, um in den gesättigten Zustand überzugehen. Und in der That hat das Dipiperidopseudocumylphosphin grosse Neigung, beim Zusammentreffen mit Jodmethyl ein Molekül des letzteren zu addieren. Aber auch das Piperidin selbst verbindet sich bekanntlich mit Jodmethyl unter grosser Wärmeentwickelung. Diese Fähigkeit verliert es in seiner Verbindung mit Pseudocumylphosphin unter gewöhnlichen physikalischen Bedingungen vollständig, denn es hatten sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dipiperidopseudocumylphosphin nicht drei Moleküle CH_3J addiert, wie erwartet wurde, sondern nur ein Molekül. Die Reaktion war also nach folgender Gleichung erfolgt:



Zur Darstellung des Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodids wurde die bei der Einwirkung von Piperidin auf Pseudocumylchlorphosphin erhaltene dicke, zähflüssige Masse, welche hauptsächlich aus Dipiperidopseudocumylphosphin bestand, in überschüssigem Jodmethyl gelöst. Die Reaktion trat sogleich ein und war ungemein heftig, indem sich die Lösung stark erwärmte und das Jodmethyl ins Sieden geriet. Nach ca. 12 Stunden liess ich das überschüssige Jodmethyl an der Luft verdunsten und es blieb als Rückstand eine weisse, krystallinische Masse, die durch eine anhaftende schmierige Substanz etwas klebrig war. Letztere wurde durch Abwaschen mit Äther beseitigt und das Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodid in heissem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten in kleinen farblosen Krystallen, die sich sternförmig zusammenlegten, auskrystallisierte. Diese wurden auf einer Thonplatte getrocknet.

Bei der Jodbestimmung erhielt ich aus 0,2425 gr Substanz 0,1244 gr AgJ = 0,0671 gr J.

Die Verbrennung ergab aus 0,2026 gr Substanz 0,3868 gr CO_2 = 0,1054 gr C und 0,1377 gr H_2O = 0,0153 gr H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}P\begin{cases} J \\ CH_3 \\ (NC_5H_{10})_2 \end{cases}$	
J = 27,60 %	27,71 %
C = 52,17 „	52,02 „
H = 7,39 „	7,55 „

Das Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodid bildet kleine farblose, prismenförmige Krystalle, die sich in Alkohol sehr leicht lösen, ebenfalls in Chloroform und heissem Wasser, nicht aber in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 195 ° C.

Versuche zur Darstellung des Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumhydroxyds und der Pseudocumylmethylphosphinsäure.

Durch Behandeln des Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodids mit feuchtem Silberoxyd versuchte ich das Jod durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen in der Erwartung, dass die Umsetzung nach folgender Formel verlaufen würde:

$$2\,C_9H_{11}P\begin{cases} J \\ CH_3 \\ (NC_5H_{10})_2 \end{cases} + Ag_2O + 2\,H_2O =$$

$$2\,C_9H_{11}P\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ (NC_5H_{10})_2 \end{cases} + 2\,AgJ.$$

Es wurde daher Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumjodid in wenig Alkohol gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung mit frisch bereitetem, gut ausgewaschenem, feuchten Silberoxyd in der Kälte behandelt. Nach ca. zwölfstündigem Stehen, als in der Lösung kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte, wurde das Filtrat, welches nun gegen Lakmus stark alkalisch reagierte, langsam auf dem Wasserbade abgedunstet. Hierbei trat schon

ein schwacher Geruch nach Piperidin auf. Als Rückstand blieb eine braune, stark alkalisch reagierende, schmierige Masse, die selbst nach längerem Stehen im evakuierten Exsikkator nicht krystallinisch wurde. Beim Kochen mit Wasser, in dem das Produkt sich leicht löste, trat Zersetzung ein, wie durch das Auftreten des charakteristischen Piperidingeruches wahrgenommen wurde.

Ich hoffte nun, durch längeres Kochen mit Wasser die beiden Piperidinreste aus dem Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumhydroxyd, welches sich augenscheinlich gebildet hatte, abspalten zu können und nach folgender Gleichung eine Pseudocumylmethylphosphinsäure zu gewinnen.

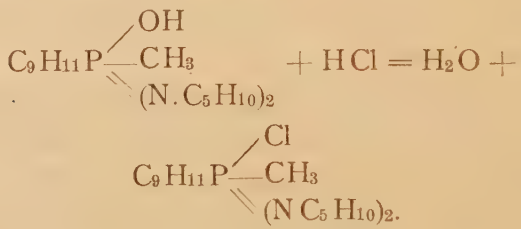
$$C_9H_{11}P\begin{cases}OH\\CH_3\\(NC_5H_{10})_2\end{cases} + H_2O = 2C_5H_{10}NH + C_9H_{11}P\begin{cases}CH_3\\O\\OH.\end{cases}$$

Auch dieser Versuch schlug fehl; es blieb beim Abdunsten wieder eine dicke Schmiere, die stark alkalisch reagierte, aber keinen Geruch mehr nach Piperidin aufwies.

Durch längeres Erhitzen auf 150—160° C. im Ölbade gelang es mir allerdings, die Piperidinreste abzuspalten, aber hierbei war dann unter Abscheidung einer schwarzen kohligen Substanz vollständige Zersetzung eingetreten.

Versuch zur Darstellung des Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumchlorids.

Diese Verbindung hoffte ich durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung des Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumhydroxyds nach folgender Gleichung zu gewinnen:



Es wurde daher die alkalisch reagierende Lösung des Hydroxyds, welche direkt durch Behandeln der Lösung des entsprechenden Jodids mit Silberoxyd erhalten war, mit Salzsäure bis zur deutlichen sauren Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit begann sich allmählich zu trüben unter Abscheidung von Öltröpfchen, und beim Abdunsten blieb ein Rückstand, der teils aus einer braunen Schmiere, teils aus einem krystallinischen Anteil bestand. Auf eine Thonplatte gebracht, zog die Schmiere bald ein, während die zurückbleibenden Krystalle allmählich weiss wurden. Zur weiteren Reinigung wurden diese in wenig Wasser gelöst, in welchem sie sich ungemein leicht lösten, und die Lösung im Exsikkator langsam zum Verdunsten gebracht. Es wurden auf diese Weise schöne, lange, farblose Nadeln erzielt, die aber nicht, wie anfangs vermutet wurde, das gesuchte Pseudocumyldipiperidomethylphosphoniumchlorid waren, denn es konnte in

ihnen qualitativ kein Phosphor nachgewiesen werden, sondern durch den Schmelzpunkt, der bei 237° C. lag, als salzsaures Piperidin identifiziert wurden.

Versuche zur Darstellung des Pseudocumylphosphinsäurediamids.

Eine allgemeine Reaktion für die Darstellung der Säureamide ist die Einwirkung von starker, wässeriger Ammoniakflüssigkeit auf die betreffenden Säurechloride. Mittelst dieser ist es Kuhlmann dann auch gelungen, die Amide der Phosphenylsäure und Tolylphosphinsäure zu gewinnen, indem er die betreffenden Chloride dieser Säuren in starke, wässerige Ammoniakflüssigkeit eintrug, wobei sich die Amide als weisses Pulver abschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisert, als glänzende Blättchen erhalten wurden.

Auf analoge Weise versuchte ich die Darstellung des Pseudocumylphosphinsäureamids; aber unter heftiger Reaktion löste sich sogleich alles auf und es gelang mir nicht, aus der Lösung etwas von dem Amid zu isolieren, da beim Eindunsten neben Chlorammonium das Ammoniaksalz der Pseudocumylphosphinsäure erhalten wurde. Wahrscheinlich hatte hierbei das Amid Wasser aufgenommen und war in dieses Salz übergegangen.

Bei einem zweiten Versuch verwandte ich an Stelle von wässerigem Ammoniak eine starke alkoholische Ammoniaklösung, die zu diesem Zwecke frisch bereitet war. Beim Eintragen von Pseudo-

cumyloxychlorphosphin in diese Lösung, wobei für gute Abkühlung Sorge getragen war, trat auch sogleich eine heftige Einwirkung ein, und es schied sich ein weisser Niederschlag von Chlorammonium ab. Das Ganze liess ich über Nacht stehen, um das Chlorammonium zum Absetzen zu bringen. Die klare, überstehende alkoholische Lösung wurde dann abfiltriert und im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Hierbei erhielt ich einen schön weissen, krystallinischen Rückstand, der sich aber als chlorhaltig erwies und durch Chlorammonium verunreinigt war. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gelang es mir, das Chlorammonium herauszuschaffen, aber hierbei war dann das Amid unter Wasseraufnahme teilweise wieder in pseudocumylphosphinsaures Ammoniak übergegangen, wie mittelst Silbernitrat konstatiert werden konnte, welches eine Fällung erzeugte, die in Salpetersäure löslich war. Es war mir daher nicht möglich, das Amid rein zu gewinnen, wie auch die Analysen durch einen zu geringen Befund um einige Prozente Stickstoff bestätigten.

Derivate der Pseudocumylphosphinsäure.

Dinitropseudocumylphosphinsäure.

$C_9H_9(NO_2)_2PO(OH)_2$.

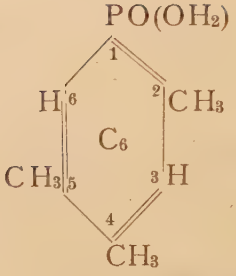
Um die Pseudocumylphosphinsäure in eine Nitrosäure überzuführen, genügte es, erstere in rauchender Salpetersäure zu lösen und die überschüssige Salpetersäure abzudampfen. Es wurden hierbei beide im Benzolkern der Pseudocumylphosphinsäure noch vertretbare Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt unter Bildung der Dinitropseudocumylphosphinsäure:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + 2HNO_3 = C_9H_9(NO_2)_2PO(OH)_2 + 2H_2O.$$

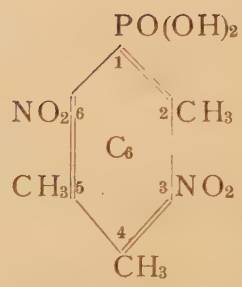
Die Pseudocumylphosphinsäure besitzt, wie Rothe[1] nachgewiesen hat, symmetrische Struktur, indem die Gruppe $-PO(OH)_2$ sich in Stellung 1, die drei $-CH_3$ Gruppen sich in Stellung 2, 4 und 5 befinden. In der Dinitropseudocumylphosphinsäure sind die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome im Benzolkern der Pseudocumylphosphinsäure in Stellung 3 und 6 durch zwei Nitrogruppen ersetzt, folglich sind Isomerien ausgeschlossen, und für die Dinitropseudocumylphosphinsäure ist nur eine Konstitutionsformel möglich:

---

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.



Pseudocumyl-
phosphinsäure.



Dinitropseudocumyl-
phosphinsäure.

Die Darstellung der Dinitropseudocumylphosphinsäure geschah in der Weise, dass Pseudocumylphosphinsäure in gepulverter Form in rauchender Salpetersäure in der Kälte eingetragen wurde, wobei sogleich Lösung und eine Reaktion unter Entwickelung rotbrauner Dämpfe eintrat. Nach zwölfstündiger Einwirkung in der Kälte wurde die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, und es blieb die Dinitropseudocumylphosphinsäure als ein gelb-weisser krystallinischer Rückstand, der sich in heissem Wasser leicht löste, beim Erkalten der wässerigen Lösung aber wieder vollständig in kleinen weissen Nadeln auskrystallisierte, die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Die Ausbeute betrug ca. 50% der angewandten Pseudocumylphosphinsäure.

Aus der Mutterlauge konnten keine weitere Mengen Säure gewonnen werden. Beim Eindampfen blieb ein gelber, schmieriger, in Wasser leicht löslicher Rückstand, den ich nicht in einen krystallinischen oder analysierbaren Zustand überführen konnte.

Die Dinitropseudocumylphosphinsäure bildet kleine weisse Nadeln, die beim langsamen Erhitzen bei 239°C. unter starkem Aufblähen und Abscheidung von Kohle schmelzen und sich dabei zersetzen, bei raschem Erhitzen dagegen heftig verpuffen. In kaltem Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, reichlicher jedoch in heissem, aus welchem sie sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidet. Ebenso löst sie sich sehr leicht in Alkohol und Äther, auch in heissem Eisessig und siedendem Chloroform. Mit Ammoniak übergossen, färbte sie sich intensiv-gelb und wird von diesem mit gelber Farbe gelöst. Sie ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt werden, bildet aber mit Vorliebe die sauren Salze.

So erhielt ich beim Zusammenbringen der freien Säure mit Silbernitrat, Anilin und Phenylhydrazin nur die sauren Salze und nicht die neutralen.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2422 gr Substanz verwandt, aus welcher ich bei 13° C. und bei 768 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff erhielt = 0,02389 gr N.

Zur Verbrennung wurden 0,3192 gr Säure mit einer verhältnismässig grossen Menge gepulverten Bleichromat und Kupferoxyd innig gemischt und, um eine Explosion im Rohr zu vermeiden, die Verbrennung recht langsam ausgeführt. Es wurden hierbei 0,4345 gr CO_2 = 0,1185 gr C und 0,1177 gr H_2O = 0,0130 gr H erhalten.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO(OH)_2$	
N = 9,65 %	9,86 %
C = 37,24 „	37,12 „
H = 3,79 „	4,09 „.

Saures dinitropseudocumylphosphinsaures Silber.

$$C_9H_9(NO_2)_2PO\begin{matrix}OH\\OAg.\end{matrix}$$

Aus wässeriger Lösung wird die freie Dinitropseudocumylphosphinsäure durch Silbernitratlösung als saures Salz in Form eines weissen, aus kleinen Blättchen bestehenden Krystallpulvers gefällt, welches sich leicht in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löst. Ebenfalls ist es löslich in kochendem Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Äther. In trockenem Zustande verändert es sich nicht, dagegen färbt es sich, solange es noch feucht ist, am Licht allmählich dunkel. Beim Erhitzen verpufft es wie die freie Säure sehr heftig.

Aus 0,2975 gr des Salzes wurden 0,1071 gr AgCl = 0,0806 Ag erhalten.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO_3HAg$	
Ag = 27,20 %	27,09 %.

Neutrales dinitropseudocumylphosphinsaures Silber.

$$C_9H_9(NO_2)_2PO(OAg)_2.$$

Dieses Salz entsteht durch Fällung des Ammoniumsalzes der Dinitropseudocumylphosphinsäure mittelst salpetersauren Silbers:

$$C_9H_9(NO_2)_2PO(ONH_4)_2 + 2\,AgNO_3 =$$
$$C_9H_9(NO_2)_2PO(OAg)_2 + 2\,NH_4.NO_3.$$

Das Salz wurde in der Weise erhalten, dass Dinitropseudocumylphosphinsäure in wässerigem Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt wurde. Die neutrale Lösung wurde dann durch zwei bis drei Tropfen Ammoniakflüssigkeit wieder schwach alkalisch gemacht und mit Silbernitrat im Überschuss versetzt, wobei das neutrale Silbersalz der Dinitropseudocumylphosphinsäure sogleich als weisses Pulver ausfiel, welches durch Auswaschen mit kaltem Wasser leicht rein erhalten werden konnte. Es wurde dann rasch auf einer heissen Thonplatte im Dunkeln getrocknet. Bei der Darstellung des Salzes ist der Umstand sehr wesentlich, dass die Lösung des Ammoniumsalzes bei der Fällung mit Silbernitrat schwach ammoniakalisch ist, im anderen Falle nicht reines neutrales dinitropseudocumylphosphinsaures Silber ausfällt, sondern, wie die Analysen zeigten, ein Gemisch von saurem mit neutralem Salz, in welchem ersteres im überwiegenden Masse vorhanden ist.

Das neutrale Silbersalz der Dinitropseudocumylphosphinsäure bildet ein weisses Pulver, welches im trockenen Zustande ziemlich lichtbeständig ist, im feuchten sich aber rasch dunkel färbt. In heissem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, sodass es aus diesem nur in ganz geringer Menge krystallisiert erhalten werden konnte. Beim Verdunsten der heiss gesättigten Lösung blieben einige dünne, lange, farb-

lose Nadeln zurück. Sehr leicht löst sich das Salz in wässerigem Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, während es in Alkohol und Äther unlöslich ist.

0,3610 gr Salz gaben 0,2043 gr AgCl = 0,1537 gr Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO(OAg)_2$.	
Ag = 42,85 %	42,57 %.

Neutrales dinitropseudocumylphosphinsaures Kupfer.

$$C_9H_9(NO_2)_2PO\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>Cu\right).$$

Das neutrale Kupfersalz der Dinitropseudocumylphosphinsäure wurde durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes dieser Säure mittelst Kupfersulfatlösung erhalten.

$$C_9H_9(NO_2)_2PO(ONH_4)_2 + CuSO_4 =$$

$$C_9H_9(NO_2)_2PO\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>Cu\right) + (NH_4)_2SO_4.$$

Dinitropseudocumylphosphinsäure wurde in wässerigem Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt. Zu der neutralen Lösung wurde Kupfersulfatlösung im Überschuss zugesetzt, wobei das neutrale dinitropseudocumylphosphinsaure Kupfer als grünes Pulver ausfiel. Dieses wurde auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf einer Thonplatte über Chlorcalcium getrocknet. So dargestellt, bildete es ein grünes Pulver, welches sich nur in ganz geringer Menge in siedendem Wasser löste und beim Verdunsten der heiss gesättigten Lösung in kleinen grünlichen

Nadeln sich ausschied. Grössere Mengen des krystallisierten Salzes konnten wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nicht gewonnen werden. Ebenso ist das Salz in Alkohol unlöslich, wogegen es sich in Ammoniakflüssigkeit und verdünnten Mineralsäuren leicht löst. Beim längeren Erhitzen auf 110° C. färbte sich das Salz allmählich hellgrün, und 0,4950 gr verloren hierbei 0,0244 gr an Gewicht, = 4,5 %. Hiernach muss das neutrale dinitropseudocumylphosphinsaure Kupfer ein Molekül H_2O enthalten. Bei starkem Erhitzen verpufft es, wie die freie Säure.

Zur Analyse wurde bei 110° C. getrocknete Substanz verwendet. 0,4720 gr lieferten 0,1080 gr CuO = 0,0862 Cu.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO\begin{pmatrix}O\\O\end{pmatrix}Cu$	
Cu = 18,04 %	18,26 %.

Saures dinitropseudocumylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$$C_9H_9(NO_2)_2PO\begin{pmatrix}OH.\\OH.NH_2.NH.C_6H_5\end{pmatrix}.$$

Bei der Vereinigung der freien Dinitropseudocumylphosphinsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin bildete sich nicht das neutrale Salz, wie erwartet wurde, sondern das saure Salz.

Ein Gramm Dinitropseudocumylphosphinsäure wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt, wobei sich sogleich das

Salz als gelblich weisser, aus kleinen gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag ausschied. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet.

Das Salz krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 240° C. unter Zersetzung schmelzen, bei raschem Erhitzen verpuffen. In heissem Alkohol ist es auch nur langsam löslich, sehr wenig in heissem Wasser, vollständig unlöslich in Äther und Chloroform; dagegen wird es leicht mit gelber Farbe von Ammoniak, ferner von Natronlauge und verdünnter Salzsäure gelöst. In wässeriger und alkoholischer Lösung reagiert das Salz gegen Lakmus sauer. 0,1177 gr Substanz ergaben bei 26° C. und 763 mm Barometerstand 15 ccm Stickstoff = 9,0166905 N.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO\begin{pmatrix}OH\\OH.NH_2 - NH.C_6H_5\end{pmatrix}$		
	N = 14,07 %	14,18 %.

Saures dinitropseudocumylphosphinsaures Anilin.

$$C_9H_2(NO_2)_2PO\begin{pmatrix}OH\\OH.NH_2.C_6H_5\end{pmatrix}.$$

In gleicher Weise, wie gegen Phenylhydrazin, verhielt sich die freie Dinitropseudocumylphosphinsäure auch gegen Anilin.

Zur alkoholischen Lösung der Dinitropseudocumylphosphinsäure wurde Anilin im Überschuss

gegeben, wobei das Salz sogleich als kleine weisse, glänzende Nadeln ausfiel, welche auf einem Filter mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und dann auf einer Thonplatte getrocknet wurden. In heissem Alkohol und heissem Wasser ist dieses Salz auch nur wenig löslich, unlöslich in Äther und Chloroform, wogegen es von Ammoniakflüssigkeit ebenfalls mit intensiv gelber Farbe gelöst wird, ferner auch von verdünnter Salzsäure. Es schmilzt bei 273° C. unter Zersetzung und verpufft beim raschen Erhitzen ebenso wie die übrigen Salze der Dinitropseudocumylphosphinsäure. Gegen Lakmus reagiert es in Lösung sauer.

Aus 0,1568 gr Substanz erhielt ich 15,3 ccm Stickstoff bei 25° C. und 762 ccm Barometerstand = 0,01711305 N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)_2PO\begin{pmatrix}OH\\OH.NH_2.C_6H_5\end{pmatrix}$	
N = 10,96 %	10,91 %.

Reduktionsversuche der Dinitropseudocumylphosphinsäure.

In analoger Weise wie A. Michaelis und Benzinger[1] die Nitrophosphenylsäure durch Reduktion in die betreffende Amidosäure übergeführt haben,

[1]) Ann. 188, 276.

versuchte ich die Dinitropseudocumylphosphinsäure zu reduzieren.

Hierzu wurde diese Säure in viel stark verdünntem Alkohol gelöst und mit Zinn und konz. Salzsäure anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluss unter Erwärmung behandelt. In das mit viel Wasser verdünnte Filtrat wurde dann längere Zeit ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, um das Zinn als Schwefelzinn abzuscheiden. Nachdem sich letzteres nach einigem Stehen abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare Flüssigkeit abfiltriert, unter Zuleitung von Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich im ausgepumpten Exsikkator über Natronkalk und Schwefelsäure verdunstet.

Es wurden hierbei schöne farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle erzielt, die aus einer Doppelverbindung der reduzierten Dinitropseudocumylphosphinsäure mit Chlorzinn von nicht konstanter Zusammensetzung bestanden.

Aus dieser Doppelverbindung das Zinn durch langanhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach salzsaure, wässerige Lösung abzuscheiden, ist mir nicht gelungen.

Der Versuch, die Dinitropseudocumylphosphinsäure mittelst Zink und Essigsäure zu reduzieren, war ebenfalls ohne Erfolg. Es blieb beim Eindampfen der essigsauren Lösung, aus der das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, eine dunkelrot-

braune, schmierige Masse, aus der ich Krystalle nicht erhalten konnte.

Ein dritter Versuch wurde noch durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse ammoniakalische Lösung der Dinitropseudocumylphosphinsäure ausgeführt, aber hierbei war letztere überhaupt nicht angegriffen worden, wie durch eine Stickstoffanalyse ermittelt wurde.

Einwirkung von Chlor auf die Pseudocumylphosphinsäure.

Durch direkte Einwirkung von Chlor und Brom auf die aromatischen Phosphinsäuren ist es schon öfter versucht worden, halogensubstituierte Phosphinsäuren zu erhalten, aber bei allen diesen Versuchen wurden die Phosphinsäuren in Phosphorsäure und halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe gespalten. Nur einmal durch Zufall wurde die dreifach chlorierte Metatolylphosphinsäure gewonnen, als versucht wurde, durch Einwirkung von Chlor die metatolylphosphinige Säure zu der entsprechenden Phosphinsäure zu oxydieren.

Hieraus ging hervor, dass es nicht unter allen Umständen unmöglich war, durch direkte Einwirkung von Chlor und Brom eine halogensubstituierte, aromatische Phosphinsäure darzustellen.

Rothe[1] versuchte durch direkte Einwirkung

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

von Brom auf Pseudocumylphosphinsäure eine bromierte Säure zu erhalten, aber auch hier trat die Erscheinung auf, dass die Pseudocumylphosphinsäure sich in Tribrompseudocumol und Phosphorsäure zerlegte.

Ich habe einige Untersuchungen über das Verhalten von Chlor auf die Pseudocumylphosphinsäure angestellt und bin zu folgenden Resultaten gekommen.

Bei allen Versuchen der Einwirkung von Chlor und Brom auf die aromatischen Phosphinsäuren wird angegeben, dass sich diese bei Gegenwart von Wasser in die erwähnten Zersetzungsprodukte spalteten. Es lag daher der Gedanke nahe, die Chlorierung der Pseudocumylphosphinsäure unter möglichstem Abschluss von Feuchtigkeit zu versuchen, da sich dann so leicht keine Phosphorsäure bilden konnte. Dieses wurde in der Weise ausgeführt, dass die Pseudocumylphosphinsäure in wasserfreiem Eisessig gelöst und in die Lösung längere Zeit ein kräftiger, trockener Chlorstrom eingeleitet wurde. Nach längerem Einleiten begann die Flüssigkeit sich zu trüben und allmählich schieden sich lange, dünne, weisse, verfilzte Nadeln ab. Bei näherer Untersuchung aber zeigte sich, dass die Pseudocumylphosphinsäure bei dieser heftigen Chlorierung sich doch vollständig in Phosphorsäure und Trichlorpseudocumol $C_9H_9Cl_3$ gespalten hatte, denn beim Abdampfen des Filtrats blieb nur ein dickflüssiger, braungefärbter Rückstand, der als Phosphorsäure nachgewiesen wurde, während die

erhaltenen Krystalle als Trichlorpseudocumol erkannt wurden, dessen Schmelzpunkt bei 210° C. lag.

Bei der Chlorbestimmung des letzteren erhielt ich aus 0,3649 gr Substanz 0,7009 gr AgCl = 0,1733 gr Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9Cl_3$	
Cl = 47,65 %	47,49 %.

Bei einem zweiten Versuche liess ich nur 15 bis 20 Minuten lang einen langsamen Chlorstrom auf die in Eisessig gelöste Pseudocumylphosphinsäure einwirken, verjagte dann das in Eisessig gelöste Chlor rasch durch Erwärmen auf dem Wasserbade und engte die Flüssigkeit auf ein geringes Volum ein. Beim Erkalten schieden sich kleine weisse, nadelförmige Krystalle ab, die sich in Alkalien leicht und klar lösten, ein Zeichen, dass eine Zersetzung der Pseudocumylphosphinsäure in gechlortes Pseudocumol und Phosphorsäure diesmal nicht eingetreten war. Die Chlorbestimmungen ergaben aber für eine Monochlorpseudocumylphosphinsäure einen zu geringen Chlorgehalt, ein Beweis, dass die erhaltene Säure aus einem Gemisch von Monochlorpseudocumylphosphinsäure und Pseudocumylphosphinsäure bestand. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag anfangs bei 218°C., konnte aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren bis auf 232° C. in die Höhe getrieben werden. Auch die Analysen der bei 232° C. schmelzenden Säure ergaben einen höheren Chlorgehalt, blieben aber noch um 1,3% unter der theoretischen Menge.

Aus diesem zweiten Versuche ging also hervor, dass eine gechlorte Pseudocumylphosphinsäure sich gebildet hatte, die allerdings noch durch Pseudocumylphosphinsäure verunreinigt war und sich durch Umkrystallisieren von letzterer nicht vollständig trennen liess.

Um zum Ziele zu gelangen, musste ich noch einen dritten Versuch anstellen. Bei diesen liess ich unter denselben Bedingungen einen langsamen Chlorstrom auf die Pseudocumylphosphinsäure so lange einwirken, bis ein kräftiger Chlorgeruch wahrgenommen werden konnte, und bis eine herausgenommene Probe der Eisessiglösung sich in wässeriger Natronlauge nicht mehr vollständig klar löste, ein Zeichen, dass eine geringe Zersetzung in gechlortes Pseudocumol und Phosphorsäure schon eingetreten war.

Das überschüssige Chlor wurde durch Erwärmen aus der Eisessiglösung verjagt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Es blieb hierbei ein bräunlich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der mit Ammoniakflüssigkeit behandelt wurde, wodurch die gechlorte Pseudocumylphosphinsäure in das leicht lösliche Ammoniumsalz überging, während der gechlorte Kohlenwasserstoff, der sich in geringer Menge gebildet hatte, als brauner Rückstand ungelöst blieb. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde die gechlorte Pseudocumylphosphinsäure durch Ansäuern mit Salzsäure als gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag ausgefällt, auf einem Saugfilter gesammelt und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser auf einer Thonplatte über Chlor-

calcium getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und schliesslich aus Eisessig erzielte ich dann schöne, weissglänzende nadelförmige Krystalle, die sich bei der Chlorbestimmung als Monochlorpseudocumylphosphinsäure $C_9H_{10}ClPO(OH)_2$ erwiesen.

Zur Chloranalyse wurde 0,2384 gr Substanz genommen. Ich erhielt hieraus 0,1499 gr Ag Cl = 0,0363 gr Cl. Die theoretische Menge Chlor für die Monochlorpseudocumylphosphinsäure beträgt 15,13 % Cl, gefunden wurde 15,22 % Cl.

Wie schon erwähnt, bildet diese Säure weisse, glänzende Nadeln, die bei 235° schmelzen. In siedendem Wasser ist sie nur wenig löslich, aus dem sie sich beim Erkalten in Flocken wieder abscheidet; dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Äther und auch in heissem Eisessig. Letzteres Lösungsmittel eignet sich am besten zum Umkrystallisieren dieser Säure. Bei der trockenen Destillation tritt Zersetzung ein, unter Abscheidung eines flüssigen, in Wasser untersinkenden gechlorten Kohlenwasserstoffes. Leider war die erhaltene Menge zu gering, um dieses näher untersuchen zu können. Im Vergleich zur Pseudocumylphosphinsäure ist die monochlorierte Säure nur wenig beständig und wird durch Einwirkung von Chlor leicht in Phosphorsäure und gechlortes Pseudocumol gespalten. Ähnlich wirkt rauchende Salpetersäure.

Während die Pseudocumylphosphinsäure beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure in die Dinitropseudocumylphosphinsäure übergeführt wird, wie

ich schon oben gezeigt habe, wird die Monochlorpseudocumylphosphinsäure unter diesen Bedingungen in Phosphorsäure und Dinitrochlorpseudocumol $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2Cl$ zersetzt.

Letztere Verbindung erhielt ich, indem ich Monochlorpseudocumylphosphinsäure in rauchender Salpetersäure löste und die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampfte. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und in wenig heissem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich sehr bald lange, dünne, weisse nadelförmige Krystalle aus, die sich weder in Ammoniak, noch in Natronlauge lösten und beim Erhitzen verpufften. Im Waschwasser wurden grosse Mengen freier Phosphorsäure gefunden, während die erhaltenen Krystalle durch die Stickstoffbestimmung als ein Dinitrochlorpseudocumol bestimmt wurde, dessen Schmelzpunkt zwischen 169° und 170° C. lag. Das Vorhandensein von Chlor in dieser Verbindung wurde qualitativ festgestellt.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,1001 gr Substanz verbraucht. Aus dieser Menge erhielt ich bei 20° C. und 747 mm Barometerstand 10,4 ccm Stickstoff = 0,01169064 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3(NO_2)_2Cl$	
N = **11,45 %**	**11,69 %.**

Die Zersetzung der Monochlorpseudocumylphosphinsäure durch rauchende Salpetersäure war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

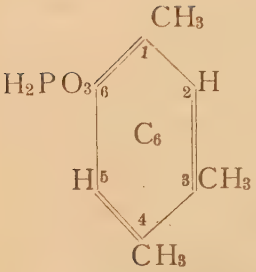
$$C_6(CH_3)_3HCl.PO(OH)_2 + 2\,HNO_3 = C_6(CH_3)_3(NO_2)_2Cl + H_2O + H_3PO_4.$$

Konstitutionsermittelung der Monochlorpseudocumylphosphinsäure.

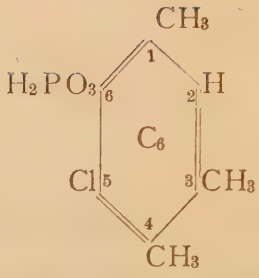
Um die Konstitution der Monochlorpseudocumylphosphinsäure festzustellen, wurde das durch Einwirkung von heisser rauchender Salpetersäure erhaltene Dinitrochlorpseudocumol mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu Diamidochlorpseudocumol reduziert, das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt war, mit salpetriger Säure behandelt. Sogleich trat die für die aromatischen m-Diaminverbindungen charakteristische Gelbfärbung, die s. g. Chrysoidinreaktion auf. Eisenchlorid dagegen verhielt sich ganz indifferent.

Hierdurch war konstatiert, dass die beiden NO_2-Gruppen im Dinitrochlorpseudocumol sich in der Metastellung befinden mussten. Letztere Verbindung war aber aus der Monochlorpseudocumylphosphinsäure erhalten worden, folglich kann diese, da die Struktur der Pseudocumylphosphinsäure schon von Rothe[1] als die symmetrische festgestellt ist, nur folgende Konstitutionsformel besitzen:

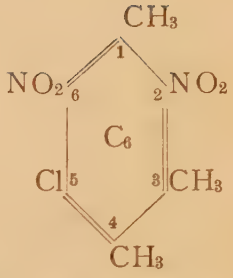
[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.



Pseudocumylphosphinsäure.



Monochlorpseudocumylphosphinsäure.



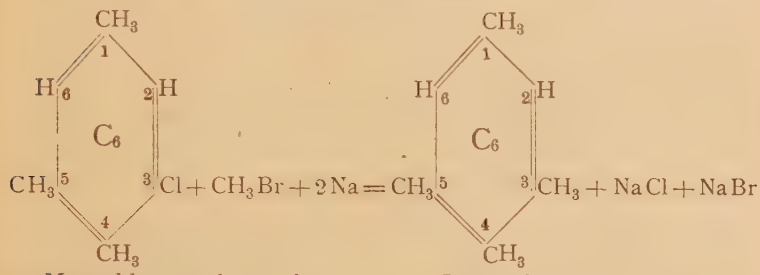
Monodinitrochlorpseudocumol.

Ferner wurde die Konstitution der Monochlorpseudocumylphosphinsäure noch in folgender Weise nachgewiesen:

Von A. Töhl und Strobel wurde durch Einwirkung von Chlor auf Pseudocumol in der Kälte und bei Abschluss des Tageslichtes neben anderen Chlorsubstitutionsprodukten des Pseudocumols ein bei 205° C. siedendes flüssiges Monochlorpseudocumol erhalten, welches mittelst der Fittig'schen Synthese in Isodurol (Sdp. 195°) übergeführt werden konnte. Hierdurch war die Konstitution erschlossen und das erhaltene, bei 205° siedende Monochlorpseudocumol als ein asymmetrisches erkannt.

Durch Nitrierung des asymmetrischen Monochlorpseudocumols mittelst rauchender Salpetersäure wurde von A. Töhl und Strobel ein bei 169 bis 170° C. schmelzendes, in langen, dünnen, weissen Nadeln krystallisierendes Dinitrochlorpseudocumol $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2Cl$ dargestellt, welches nach der Reduktion mit salpetriger Säure die bekannte Chrysoidinreaktion gab. Auch aus letzterer war ersicht-

lich, dass diesem Monochlorpseudocumol asymmetrische Struktur zukommen musste.



Asym. Monochlorpseudocumol. Isodurol.

Ich habe nun aus der Monochlorpseudocumylphosphinsäure durch rauchende Salpetersäure das gleiche Dinitrochlorpseudocumol erhalten, wie aus dem Schmelzpunkt und aus der Chrysoidinreaktion hervorgeht, folglich kann die Monochlorpseudocumylphosphinsäure nur oben aufgestellte Konstitutionsformel besitzen.

Die angeführten Angaben über das asymmetrische Monochlorpseudocumol und dessen Dinitroderivat sind noch nicht in die Litteratur eingeführt, sondern wurden mir durch gütige Mitteilung des Herrn Professor A. Töhl bekannt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank auszudrücken mir erlaube.

Saures monochlorpseudocumylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$$C_9H_{10}ClPO\begin{pmatrix}OH\\OH.NH_2.NH.C_6H_5\end{pmatrix}.$$

Ebenso wie bei der Dinitropseudocumylphosphinsäure erhielt ich bei der Vereinigung von freier

Monochlorpseudocumylphosphinsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin auch das saure Salz und nicht, wie ich erwartet hatte, das neutrale. Es schied sich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung der Monochlorpseudocumylphosphinsäure sogleich ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der auf einem Filter mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf einer Thonplatte im Exsikkator getrocknet wurde. In kaltem wie auch in heissem Wasser zeigte sich dieser nur schwer löslich, reichlicher in heissem Alkohol, aus dem er sich beim Verdunsten in kleinen Nadeln ausschied. Beim Abdunsten der Lösung an der Luft färbte sich das Salz rotbraun, und es war daher angebracht, dieses im evakuierten Exsikkator vorzunehmen. Die wässerige Lösung, wie auch die alkoholische färbten blaues Lakmuspapier rot. Das Salz schmilzt bei 197,5° C. Aus 0,1811 gr Substanz erhielt ich bei 20° C. und 760 mm Barometerstand 13,4 ccm Stickstoff=0,01533094 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{10}ClPO\begin{pmatrix}OH\\OH.NH_2.NH.C_6H_5\end{pmatrix}$.	
N = 8,22 %	8,46 %.

Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure.

$C_9H_9Cl(NO_2)PO(OH)_2$.

Die Monochlorpseudocumylphosphinsäure wird durch rauchende Salpetersäure leicht in Dinitrochlorpseudocumol und Phosphorsäure gespalten, wie ich

oben gezeigt habe, und es durfte daher, um zu einer nitrierten Monochlorpseudocumylphosphinsäure zu gelangen, die Nitrierung nur eine sehr gelinde sein. Die Monochlorpseudocumylphosphinsäure wurde deshalb in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen und die Lösung sogleich in kaltes Wasser geschüttet. Eine geringe Zersetzung war auch hierbei schon eingetreten, die sich durch eine flockige Abscheidung kund gab, während die nitrierte Säure in Lösung blieb. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt, um die Salpetersäure abzustumpfen, und die Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure dann durch Bleiacetatlösung als Bleisalz gefällt. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Um die freie Säure zu erhalten, suspendierte ich das Bleisalz in Alkohol, der mit etwas Salzsäure schwach angesäuert war, und leitete Schwefelwasserstoff ein, bis sich das Blei vollständig als Schwefelblei niedergeschlagen hatte. Die Säure wurde durch den Alkohol in Lösung gehalten. Das Filtrat verdampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockene und krystallisierte den Rückstand zweimal aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhielt ich die Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure in schön glänzenden, langen, flachen Nadeln von etwas gelblicher Farbe. Die Säure schmilzt beim langsamen Erhitzen zwischen 227° und 228° C., wobei sie sich zersetzt, schwarz färbt und stark aufbläht, während sie bei raschem Erhitzen verpufft. In heissem Wasser ist sie leicht

löslich, ebenfalls in Alkohol, Äther, heissem Benzol und Chloroform.

Bei den Analysen erhielt ich folgende Zahlen:

Chlorbestimmung: 0,4011 gr Substanz gaben 0,2041 gr Chlorsilber = 0,0504 gr Cl.

Stickstoffbestimmung: 0,1728 gr Substanz gaben bei 20° C. und 745,5 mm Barometerstand 8,0 ccm = 0,0089928 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9(NO_2)ClPO(OH)_2$	
Cl = 12,7 %	12,59 %.
N = 5,0 „	5,2 „

Isomere sind für die Nitrochlorpseudocumylphosphinsäure nicht möglich, denn im Kern der Monochlorpseudocumylphosphinsäure ist nur noch ein vertretbares Wasseratom vorhanden, welches in der Nitropseudocumylphosphinsäure durch eine NO_2-Gruppe ersetzt ist. Auch die Konstitution dieser Säure ist hierdurch von vornherein gegeben, da ich die Struktur der Monochlorpseudocumylphosphinsäure schon oben nachgewiesen habe.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Teil werden liess.